# Über die Aminierung von Thiosulfat, Thiokarbonaten und Natriumdisulfid

---

von

**Waldemar Cebula**

aus Lauf a. d. Pegnitz

1964

1964 N° 101

# Über die Aminierung von Thiosulfat, Thiokarbonaten und Natriumdisulfid

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Waldemar C e b u l a
aus
Lauf a. d. Pegnitz

Als Dissertation genehmigt

von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Mai 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwsen
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Diese Arbeit wurde von Juni 1961 bis Oktober 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Universitätsprofessor Dr. Alwin Meuwsen,

sowie Herrn Dr. Richard Gösl, danke ich für zahlreiche, wertvolle Ratschläge und Hinweise, die ich bei der Ausführung dieser unter ihrer Leitung entstandenen Arbeit erhielt.

M e i n e r  l i e b e n  F r a u !

# Inhaltsverzeichnis


Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil

Darstellung und Eigenschaften von $H_2N-S-SO_3K$ 3
- Umsetzung in alkalischer Lösung 5
- Saure Hydrolyse 6
- Thioaldoxim-S-sulfonate 9
- Reaktionen mit Kationen 11

Umsetzung von $H_2N-O-SO_3^-$ mit Thiokarbonaten 13
- Alkalische Hydrolyse 15
- Saure Hydrolyse 16
- Struktur 17
- Aldehyd-Derivate 18

Umsetzung von $H_2N-O-SO_3^-$ mit $Na_2S_2$ 19

Aminierungsversuche mit $CH_3-NH-O-SO_3H$ 21

Versuchsteil

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe 22

Analysenmethoden 30

$H_2N-S-SO_3K$
- Beständigkeit des festen Salzes 31
- Umsetzung mit JH 32
- Alkalische Hydrolyse 33
- Reaktion mit $H_2O_2$ im alkalischen Gebiet 33
- Versuche zur sauren Hydrolyse 34
- Thioaldoxim-S-sulfonate 38
- Schwerlösliche Thiohydroxylamin-S-sulfonate 41
- $Ba(O_3S-S-NH_2)_2$ 44

Umsetzung von $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^-$ mit Thiokarbonaten 45
Aldehydkondensationsprodukte 48
Versuche zur alkalischen Hydrolyse 51
Reaktion mit $H_2O_2$ im alkalischen Gebiet 53
Versuche zur sauren Hydrolyse 54
Umsetzung von $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^-$ mit $Na_2S_2$ 54
Literaturverzeichnis 56

## Zusammenfassung

Von den bereits beschriebenen Reaktionen des Kalium-thiohydroxylamin-S-sulfonats, $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$, wurden die zu $NH_3$, $SO_3^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ führende Spaltung mit starker Lauge, sowie die bei Gegenwart von $H_2O_2$ eintretende Bildung von Amidosulfat, ferner die zur Gehaltsbestimmung anwendbare Umsetzung mit KJ und Säure, nachgeprüft und bestätigt.

Weiter wurde die saure Hydrolyse des $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ untersucht, wo $NH_4^+$, $SO_4^{2-}$, $H_2S$, $SO_2$, Polythionsäuren und elementarer S entstehen. Nach Laugezusatz wurde der Gesamt-S als $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ und S gefunden.

Aus Aldehyd und $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ bei Essigsäure-Gegenwart wurden einige Thioaldoxim-S-sulfonate rein gewonnen: Benzaldehyd-thioxim-S-sulfonat, $C_6H_5CH{=}N\text{-}S\text{-}SO_3K$, o-Nitrobenzaldehyd-thioxim-S-sulfonat, $C_6H_4(NO_2)CH{=}N\text{-}S\text{-}SO_3K$, Anisaldehyd-thioxim-S-sulfonat, $CH_3O\text{-}C_6H_4CH{=}N\text{-}S\text{-}SO_3K$, Zimtaldehyd-thioxim-S-sulfonat, $C_6H_5CH{=}CH\text{-}CH{=}N\text{-}S\text{-}SO_3K$. Mit der bereits beschriebenen Salicylidenverbindung sind damit 5 Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse bekannt. Bei ihrer sauren Hydrolyse wurden keine Thioxime erhalten.

Außerdem wurden das in Wasser leichtlösliche $Ba(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$, sowie einige schwerer lösliche Thiohydroxylamin-S-sulfonate erstmals hergestellt: $[Cr(NH_3)_6]Cl(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$, $[Cu(Py)_4](O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$, Nitron-thiohydroxylamin-S-sulfonat und Benzyl-isothiuronium-thiohydroxylamin-S-sulfonat.

Die Umsetzung von $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3Me$ mit $K_2CS_3$, $KS\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ und $KS\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ lieferte die neuen, bei $-20^o$ haltbaren Grundkörper: $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$, $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ und $H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$.

Bei der alkalischen Spaltung und auch bei $H_2O_2$-Gegenwart wird fast der gesamte N als $NH_3$ gefunden. Bei $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$ bildet sich außerdem $S_2O_3^{2-}$ und wahrscheinlich Thioformaldehyd.- Auch bei der sauren Hydrolyse der neuen Verbindungen wird nahezu quantitativ $NH_3$ gebildet.

Mit Salicyl- bzw. Benzaldehyd entstehen unter $H_2O$-Abspaltung stabile Kondensationsprodukte.

$Na_2S_2$ reagiert mit $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3Na$ unter Bildung eines farblosen Öls. Das vermutliche $H_2N\text{-}S\text{-}S\text{-}NH_2$ ergab ein Atomverhältnis N : S $\sim$ 1 : 1 sowohl bei direkter Bestimmung, als auch nach saurer Hydrolyse.

## Allgemeiner Teil

MEUWSEN und GÖSL (1,2) gelang es, durch Umsetzung von Alkalithiosulfaten mit Hydroxylamin-O-sulfonat, die noch unbekannten Thiohydroxylamin-S-sulfonate, $H_2N-S-SO_3Me$, darzustellen.

Über ihre Struktur besteht aus mehreren Gründen kaum ein Zweifel. Die Darstellung und die bereits beschriebenen Reaktionen (2) sichern die Struktur der Thiohydroxylamin-S-sulfonate. Ihre Gewinnung verläuft analog der von BUNTE-salzen, wo Alkylierungsmittel statt $H_2N-O-SO_3Me$ wirksam sind (3,4,5):

$$Me_2S_2O_3 + RO-SO_3R \longrightarrow R-S-SO_3Me + MeO-SO_3R$$

$$Me_2S_2O_3 + H_2N-O-SO_3Me \longrightarrow H_2N-S-SO_3Me + Me_2SO_4$$

Wie schon beschrieben, läßt sich die Umsetzung zu $H_2N-S-SO_3K$ mit äquimolaren Mengen oder kleinem $H_2N-O-SO_3^-$-Überschuß bei tiefer Temperatur in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung durchführen. In wenigen Minuten scheidet sich $K_2SO_4$ ab; mit Methanol wird die berechnete Menge Kaliumsulfat gefällt. Aus dem Filtrat läßt sich mit Isopropanol kristallines, farbloses und praktisch sulfatfreies Kalium-thiohydroxylamin-S-sulfonat, $H_2N-S-SO_3K$, isolieren.

Die besten Ergebnisse werden mit frisch umgefälltem $H_2N-O-SO_3H$ erzielt. Rasches Umkristallisieren aus 90 proz. Methanol liefert die reine Verbindung mit ~40 % Ausbeute. Über $CaCl_2$ bei Raumtemperatur aufbewahrt zersetzt sie sich nur langsam unter Gelbfärbung.

So weist frisch bereitetes, 98 proz. $H_2N-S-SO_3K$ nach 8 Tagen noch einen jodometrisch ermittelten Gehalt von 92,5 % auf.

Das K-Salz löst sich äußerst leicht in Wasser mit zunächst neutraler Reaktion. Erst nach ~ 10 min reagiert eine etwa 0,5 m Lösung bei Raumtemperatur gegen Phenolphtalein deutlich alkalisch. Ältere, ~ 90 proz. Präparate zeigen diese Reaktion bereits nach weniger als einer Minute.

Säuert man $H_2N-S-SO_3K$-Lösung an und macht dann sofort wieder alkalisch, so tritt starke Rotviolettfärbung auf, die von einer S-Abscheidung begleitet, meist rasch wieder verschwindet. Diese zum qualitativen Nachweis von $H_2N-S-SO_3^-$ geeignete Reaktion ist sehr empfindlich. Sie gelingt, jedoch mit intensiv blauer Farbe, auch in Methanol, wenn man mit Eisessig ansäuert und dann mit n-Butylamin alkalisch macht. Die gleiche Farbreaktion gibt auch die bei Umsetzung von $H_2N-O-SO_3Me$ mit Hydrogensulfid erhaltene Lösung, wo auch Thiohydroxylamin entstehen kann, sogar dann noch, wenn sie 8 Tage bei $-20^o$ aufbewahrt war. Ähnliche Farberscheinungen wurden in der S-N-Chemie schon früher beobachtet (6,7).

Vergleicht man $H_2N-O-SO_3K$ mit $H_2N-S-SO_3K$, so fällt auf, daß trockenes Hydroxylamin-O-sulfonat kaum haltbar ist und ohne äußeren Anlaß verpufft (8). Dagegen läßt sich die feste Thioverbindung völlig gefahrlos handhaben und ist, bei Raumtemperatur trocken verwahrt, recht beständig. Umgekehrt verhalten sich die zugrunde liegenden Säuren. Kristalline $H_2N-O-SO_3H$ ist haltbar und zerfällt in wäßriger Lösung nur langsam, während sich schwach angesäuerte Thiohydroxylamin-S-sulfonat-Lösungen sehr rasch zersetzen. Beide Verbindungen oxydieren HJ:

$$H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^- + 2\ J^- + 2\ H^+ \longrightarrow J_2 + NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

$$2\ H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^- + 2\ J^- + 4\ H^+ \longrightarrow J_2 + 2\ NH_4^+ + S_4O_6^{2-}$$

Die $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^-$-Umsetzung verläuft in etwa 45 min quantitativ, die mit $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ momentan. Dabei entsteht $NH_4^+$ und $S_4O_6^{2-}$. Durch Fällen mit Isopropanol gelang es $S_4O_6K_2$ als schwach sulfathaltige, glitzernde Kristalle zu isolieren.

Verhalten von $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ in alkalischer Lösung

Im alkalischen Gebiet zersetzt sich Thiohydroxylamin-S-sulfonat in Sulfit und Thiosulfat (2). Die Hydrolyse verläuft mit heißer 2n KOH praktisch quantitativ:

$$2\ H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^- + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ SO_3^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2\ NH_3 + H_2O$$

Bei alkalischer Hydrolyse von BUNTE-Salzen wird wohl zuerst die unbeständige -S-$SO_3$Me-Bindung unter Entstehung von Sulfit und Sulfenat aufgespalten, das sich dann weiter zersetzt (9,10,11). Analog kann beim $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ die Bildung von Sulfit und unbekanntem Aminosulfenat angenommen werden. Aus ihm entsteht $NH_3$ und Schwefeldihydroxid, das in alkalischer Lösung $S_2O_3^{2-}$ liefert (12):

$$H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^- + OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SOH + SO_3^{2-}$$

$$H_2N\text{-}SOH + H_2O \longrightarrow S(OH)_2 + NH_3$$

$$2\ S(OH)_2 + 2\ OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O$$

Die aus diesen Einzelvorgängen sich ergebende Gesamtreaktion (s.o.) läuft auch dann ab, wenn im ersten Reaktionsschritt die S-N-Bindung gespalten würde.

Wird die alkalische Zersetzung von $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ bei Gegenwart von Perhydrol vollzogen, dann werden bei darauf folgender N-Bestimmung nur 67 - 86 % des Gesamt-N als $NH_3$ gefunden. Erst nach Zugabe von $NO_2^-$ und Säure fällt sämtlicher S als $BaSO_4$. Es muß demnach Amidosulfat, $H_2N\text{-}SO_3K$, entstanden sein, das auch isoliert wurde und dessen Entstehung am einfachsten durch Oxydation des unbekannten $H_2N\text{-}SOH$ zu deuten ist. Durch Aminierung von Thiosulfat ist also wirklich eine S-N-Bindung erzeugt worden. Über die

Saure Hydrolyse

des $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ wissen wir nur wenig. Bei den BUNTE-Salzen, $R\text{-}S\text{-}SO_3Me$, treten neben $H_2SO_4$ Mercaptane oder Thiophenole auf (4,13). Analog sollte Thiohydroxylamin, $H_2N\text{-}SH$, entstehen, das aber weder frei, noch als Thioxim oder Tetraphenylborat nachgewiesen wurde. Es gelang nicht die einfache Umsetzung:

$$\text{I)}\quad \underset{H\text{-}OH}{H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H} \longrightarrow H_2N\text{-}SH + H_2SO_4$$

unter ausschließlicher Spaltung der meist labilen S-S-Bindung ablaufen zu lassen. Das entstandene Sulfat betrug immer nur 50 - 67 % der erwarteten Menge. Zu Beginn der sauren Hydrolyse tritt $H_2S$ und $SO_2$ auf. Daher müssen neben der Reaktion I weitere Umsetzungen ablaufen, ähnlich vielleicht dem Zerfall der Halbester der Thioschwefelsäure, $RS\text{-}SO_3H$ (14). Aus der Fülle der

Reaktionen sollen nur einige angeführt werden, wonach $H_2S$, S, $SO_2$, $SO_4^{2-}$, $NH_3$, sowie Polythionsäuren entstehen können:

Das zuerst entstandene $H_2N$-SH zerfällt weitgehend:

Ia) $H_2N\text{-}SH \rightleftharpoons H_3N\text{-}S \longrightarrow NH_3 + S$

Außer nach I, könnte aber auch die Hydrolyse zu $SO_2$ bzw. $SO_3H_2$ und der unbekannten Aminosulfensäure führen:

II) $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H \longrightarrow H_2N\text{-}SOH + SO_3H_2$
$\quad\quad\quad

die im sauren Gebiet mehr oder weniger rasch zerfallen. Daneben kann thioschweflige Säure in $H_2S$ und $SO_2$ zerfallen (16):

IId) $S_2O_2H_2 \rightleftharpoons H_2S + SO_2$

Wird im $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H$ aber die S-N-Bindung zuerst gelöst:

III) $H_2N\text{-}\underset{H\text{-}OH}{S}\text{-}SO_3H \longrightarrow H_3N + HO\text{-}S\text{-}SO_3H$

so entstünde eine asymmetrische dithionige Säure. Die hydrolytische Spaltung ihrer S-S-Bindung führt dann zu:

IIIa) $HO\text{-}\underset{H\text{-}OH}{S}\text{-}SO_3H \longrightarrow HSOH + SO_4H_2$

Die unbekannte Sulfensäure - nur ein $C_2H_5\text{-}S\text{-}OC_2H_5$ ist bekannt und stabil (17) - soll sich nach STAMM und GOEHRING (15,18) rasch disproportionieren:

IIIb) $2\ HSOH \longrightarrow H_2S + S(OH)_2$

So läßt sich die Bildung von $H_2S$ erklären. $H_2S$ und $SO_2$ liefern bei Gegenwart von Wasser elementaren S oder Polythionsäuren. Penta-, $S_5O_6H_2$, als auch Hexa-thionsäure, $S_6O_6H_2$, wurden papierchromatographisch nachgewiesen (19,20).

Eine Primärreaktion nach:

IV) $H_2N\text{-}\underset{HO\text{-}H}{S}\text{-}SO_3H \longrightarrow H_2N\text{-}OH + HS\text{-}SO_3H$

unter Bildung von Hydroxylamin und Thiosulfat ist auszuschließen, da der gesamte N nach saurer Hydrolyse als $NH_3$ gefunden wird.

Max SCHMIDT (21) hat 1957 durch Einwirkung von ätherischem ClH auf Natrium-thiosulfat bei $-78^{\circ}$ das in Äther, Alkohol, Aceton, $HCCl_3$ lösliche Ätherat $S_2O_3H_2.2Ae$ gefunden, das erst ab $-5^{\circ}$ langsam zerfällt:

$$S_2O_3H_2 \underset{-78^{\circ}}{\overset{-5^{\circ}}{\rightleftharpoons}} H_2S + SO_3$$

Es wurde versucht, ein Ätherat der freien $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H$ zu erhalten. In einer Reihe von Versuchen wurde Äther-, Wasser-, $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$-Menge und Reaktionszeit variiert. Auch das Na-Salz wurde einmal wegen seines Kristallwassergehalts, jedoch ohne Erfolg, eingesetzt. In der ätherischen Lösung verliefen zwar die typischen Reaktionen des $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ mit $Ag^+$ bzw. Säure und Lauge, doch entstand nie eine $Cl^-$-freie ätherische Lösung der freien Thiohydroxylamin-S-sulfonsäure. Dies kann darauf beruhen, daß $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H$ analog zum $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}\text{-}O\text{-}\overline{S}O_3$ Betainstruktur aufweist und daher im Gegensatz zur freien Thioschwefelsäure von Äther nicht aufgenommen wird (22). Bei der freien $H_2S_2O_3$ soll sich an der Oberfläche der Kristalle eine konz. wäßrige Salzlösung bilden, in der sich die Reaktion mit ClH abspielt. Die entstandene $H_2S_2O_3$ wird dann vom Äther aufgenommen, was bei der vermutlichen Struktur $H_3\overset{+}{N}\text{-}S\text{-}\overline{S}O_3$ nicht stattfindet.

Thio-aldoxim-S-sulfonate

Weil der $H_2N\text{-}SH$-Zerfall in saurem Gebiet nicht einheitlich verläuft, wurde an die saure Hydrolyse

von Thioxim-S-sulfonaten gedacht. In Anlehnung an die Oxim-O-sulfonate, z. B. $R_2C=N-O-SO_3K$, interessierten besonders Ketonderivate (23,24,25). Während der Aldoxim-O-sulfonat-Zerfall im sauren Gebiet nicht einheitlich verläuft (23), zerfallen Ketoxim-O-sulfonate in Umkehrung zur Bildung in Keton, $H_2N-OH$ und $H_2SO_4$ (23,24). Über die Spaltung in Thioxime und Schwefelsäure könnte vielleicht eine einheitliche Primärreaktion ablaufen. Alle Versuche, solche Keton-thioxim-S-sulfonate mit Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon, Phenylaceton u. a. darzustellen, scheiterten. Immer entstanden Stoffe mit viel zu geringem C-Gehalt. Auch mit den aliphatischen Aldehyden HCHO, $CH_3$-CHO und Butyraldehyd wurden keine Thioaldoxim-S-sulfonate erhalten. Versuche mit den beschriebenen aromatischen Thio-aldoxim-S-sulfonaten und Säure brachten keine anderen Ergebnisse, als mit $H_2N-S-SO_3K$ selbst. Immer wurde weniger Sulfat als die Hälfte vom Gesamt-S gefunden.

Im Zusammenhang mit den Versuchen über die saure Hydrolyse wurden einige neue Thio-aldoxim-S-sulfonate dargestellt. Aus 60 proz. Äthanol kristallisieren, ähnlich der Salicyliden-Verbindung, beim Ansäuern mit 2n Essigsäure die Thioxim-S-sulfonate des o-Nitrobenzaldehyds und des Zimtaldehyds aus (2). Durch Kochen am Rückflußkühler in absol. Methanol entstehen aus $H_2N-S-SO_3K$ und Benz- oder Anisaldehyd mit wenig Eisessig gelbe Kristalle von Benzaldehyd- oder farblose, glitzernde Blättchen von Anisaldehyd-thioxim-S-sulfonat. Mit dem bekannten Salicylidenderivat sind damit 5 Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse bekannt. Durchschnittliche Ausbeute $\sim$ 30 %

Verhalten von $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ gegen Kationen

An leichtlöslichen Salzen sind bisher nur die Na-, K- und $NH_4$-Verbindung bekannt (2). $Ba^{2+}$-, $Pb^{2+}$-, $Cu^{2+}$- und $Cd^{2+}$-Ionen bilden mit $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ keine Niederschläge. Das in Wasser leichtlösliche $(H_2N\text{-}S\text{-}SO_3)_2Ba$ wurde durch Umsetzung äquivalenter Mengen $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$ mit $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ bei $0^\circ$ dargestellt. Nach Abzentrifugieren des $ClO_4K$ fällt man $(H_2N\text{-}S\text{-}SO_3)_2Ba$ mit Isopropanol aus. Nach der jodometrischen Gehaltsbestimmung wurden 93 - 98 proz. Präparate erhalten.

$Ag^+$ erzeugt sofort einen farblosen Niederschlag, der sich aber, wie $Ag_2S_2O_3$, rasch dunkelbraun färbt, wobei die Lösung sauer wird. $Hg(CN)_2$ reagiert nicht sofort. Wegen der Unbeständigkeit von $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ in Wasser entsteht schließlich HgS. $HgCl_2$ und Hg(II)-acetat liefern gelbe, amorphe Fällungen, die sich allmählich dunkel färben. Der Hg-Gehalt rasch abgesaugter Fällungen ist sehr unterschiedlich; die Filtrate zeigen stark saure Reaktion. Wahrscheinlich liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Merkurierung von Sulfamid oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure (26), wonach nicht nur der Sulfonat-Rest, sondern auch die Aminogruppe mit $Hg^{2+}$ reagieren kann.

Bei dem bereits beschriebenen Co-Luteo-Salz (2) handelt es sich tatsächlich um $[Co(NH_3)_6]Cl(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$, da mit $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ keine Fällung eintritt. Es entsteht also nicht das in seiner Zusammensetzung nur gering abweichende Purpureo-Salz, $[Co(NH_3)_5Cl](O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2 \cdot$ $[Co(en)_3]^{3+}$ und $[Ni(en)_2]^{2+}$ bilden mit $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ keine Niederschläge. Definiert zusammengesetzte, schwerlösliche Thiohydroxylamin-S-sulfonate werden noch erhalten mit Cr-Luteo-Salz, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, und $[Cu(Py)_4]^{2+}$, sowie den organischen Basen Nitron und Benzyl-isothioharnstoff.

Alle vier Salze fallen bei Vereinigung wäßriger Lösungen von $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ mit solchen von Cr-Luteo-chlorid, Tetrapyridino-Kupfer(II)-nitrat, Nitron-acetat bzw. Benzyl-isothiuronium-chlorid. Die Cr-Verbindung besitzt analog zum Co-Luteo-Salz die Zusammensetzung $[Cr(NH_3)_6]Cl(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$; es sind gelbe Kristalle, die sich gut aus Wasser bei höchstens 50 - 60° umkristallisieren lassen. Auch hier werden trotz $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$-Überschuß nur 2 $Cl^-$ gegen den $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$-Rest ausgetauscht. $[Cu(Py)_4](O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$ ist sowohl in heißem, wie in kaltem Wasser schwerlöslich. Es bildet glitzernde, graugrüne Kristalle und riecht wie alle $[Cu(Py)_4]^{2+}$-Salze schwach nach Pyridin.

| | Nitron | Benzyl-isothio-harnstoff | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | $[Cu(Py)_4]^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| $S_3O_6^{2-}$ | + | + | + | + |
| $S_4O_6^{2-}$ | + | + | - | + |
| $S_5O_6^{2-}$ | + | + | + | + |
| $S_2O_6^{2-}$ | + | + | + | + |
| $S_2O_3^{2-}$ | - | + | + | - |
| $H_2N\text{-}SO_3^-$ | - | - | - | - |
| $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3^-$ | + | + | + | + |
| $SO_4^{2-}$ | - | - | + | - |
| $NO_3^-$ | + | - | + | - |
| $Cl^-$ | - | - | - | - |
| $Br^-$ | - | - | + | - |
| $J^-$ | + | - | + | + |

Das Nitron-Salz stellt, aus absol. Äthanol umkristallisiert, schwach graue Nadeln dar, die auch bei Behandlung mit Aktiv-Kohle nicht farblos werden. Das farblose, aus Wasser umkristallisierbare Benzyl-isothiuronium-Derivat fällt aus der Lösung nur zögernd wieder aus. Die dabei offenbar eintretende Zersetzung verhindert die Reinigung.

Die schwerlöslichen Verbindungen obiger Tabelle sind vielleicht von analytischer Bedeutung, weil es mit ihrer Hilfe gelingt Säuren des Schwefels und andere wichtige Anionen zu erkennen und abzutrennen.(27).

Umsetzung von $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^-$ mit Thiocarbonaten

Nach der erfolgreichen Aminierung von Alkalithiosulfat lag es nahe, weitere "Thio-Salze", die Schwefel in der Oxydationsstufe -2 enthalten, mit Hydroxylamin-O-sulfonat umzusetzen.

So wurde die Reaktion mit Alkali-thiocarbonaten untersucht. Auch hier verläuft sie analog zur Darstellung von Thiokohlensäure-estern, wo Alkylierungsmittel (28,29) statt $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3^-$ oder $H_2N\text{-}Cl$ wirksam sind:

$$MeS\text{-}C(S)\text{-}SMe + 2\ RO\text{-}SO_3R \longrightarrow R\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}R + 2\ MeO\text{-}SO_3R$$

$$MeS\text{-}C(S)\text{-}SMe + 2\ H_2N\text{-}O\text{-}SO_3Me \longrightarrow H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 2\ SO_4Me_2$$

Salze folgender Thiokohlensäuren wurden umgesetzt: Kalium-trithiocarbonat, $K_2CS_3$; Monokalium-trithiocarbonat-monoäthylester, $KS\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$; Monokalium-monothiocarbonat-O-äthylester, $KS\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ (BENDER's Salz). Aus diesen 3 Verbindungen entstehen durch Umsetzung mit $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3Me$ die neuen, bisher unbekannten Verbindungen S,S'-Diamino-trithiokohlensäure, $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$; S-Amino-S'-äthyl-trithiokohlensäure-

ester, $H_2N-S-C(S)-S-C_2H_5$ und S-Amino-O-äthyl-monothiokohlensäure-ester, $H_2N-S-C(O)-O-C_2H_5$:

$$KS-C(S)-SK + 2\ H_2N-O-SO_3K \longrightarrow H_2N-S-C(S)-S-NH_2 + 2\ SO_4K_2$$
$$KS-C(S)-SC_2H_5 + H_2N-O-SO_3K \longrightarrow H_2N-S-C(S)-SC_2H_5 + SO_4K_2$$
$$KS-C(O)-OC_2H_5 + H_2N-O-SO_3K \longrightarrow H_2N-S-C(O)-OC_2H_5 + SO_4K_2$$

Die Umsetzung läßt sich mit äquivalenten Mengen Thiocarbonat und $H_2N-O-SO_3H$ bei $0^\circ$ in wäßriger Lösung durchführen. Dabei überschichtet man zweckmäßig mit Äther, worin die neuen Verbindungen recht gut löslich sind. Der Reaktionsablauf läßt sich an der Entfärbung der wäßrigen Phase bzw. an der Gelbfärbung der ätherischen Phase gut verfolgen. Die Umsetzung mit BENDER's Salz kann durch die $J_2$-Ausscheidung noch vorhandener $H_2N-O-SO_3^-$ überwacht werden.

S,S'-Diamino-trithiokohlensäure wird aus der ätherischen Lösung isoliert, indem man sie eine mit neutralem $Al_2O_3$ beschickte Säule durchlaufen läßt, dann mit n-Hexan fällt. Gelbe, glitzernde Kristalle vom Smp. 49 - $50^\circ$.

S-Amino-S'-äthyl-trithiokohlensäure-ester hinterbleibt nach Abziehen des Äthers als orangerotes Öl. Seine Reindarstellung gelang nicht; bei der Destillation trat Zersetzung ein.

Hingegen wurde S-Amino-O-äthyl-monothiokohlensäure-ester rein gewonnen; nach Verdampfen des Äthers geht bei $78^\circ/20$ Torr ein farbloses Öl ohne merkliche Zersetzung über.

Alle drei Verbindungen zerfallen bei Raumtemperatur. $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ und $H_2N-S-C(S)-SC_2H_5$ verfärben sich nach 20 - 30 min, wobei $NH_3$ und $CS_2$ - nachweisbar als Rotviolettfärbung bei Zusatz von $CH_3OH$, KOH und $NH_4$-Molybdat - entstehen. $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ verpufft bei $50^\circ$; $H_2N-S-C(S)-SC_2H_5$ zerfällt unter Gasentwicklung bei $\sim 145^\circ$. Auch hier

wurden $NH_3$ und $CS_2$ qualitativ nachgewiesen. $H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ ist einige Tage bei Raumtemperatur beständig. Unter S-Abscheidung tritt allmählich Zersetzung ein. Bei -15 bis -20° in der Tiefkühltruhe aufbewahrt, sind dagegen alle drei Verbindungen lange Zeit haltbar.

In Äther sind alle drei Stoffe gut löslich, ebenfalls in Methanol, Äthanol, Isopropanol, Acetonitril und besonders leicht in $CS_2$. Wasser scheidet als Lösungsmittel aus, da die Öle $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ und $H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ mit ihm zwei Schichten bilden und das kristalline $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$ von $H_2O$ nicht einmal benetzt wird. Bei der

Alkalischen Hydrolyse

zerfällt $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$ hauptsächlich in $NH_3$, Thiosulfat und wahrscheinlich Thioformaldehyd, HCHS:

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 2\ OH^- + HOH \rightarrow 2\ NH_3 + S_2O_3^{2-} + HCHS$$

Zuerst könnte sowohl die S-N- als auch die S-C-Bindung gespalten werden. Sowohl im ersten Fall:

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 2\ HOH \longrightarrow 2\ NH_3 + HO\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}OH$$

$$HO\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}OH + 2\ HOH \longrightarrow 2\ S(OH)_2 + HCHS$$

$$2\ S(OH)_2 + 2\ OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O$$

als auch, wenn der erste Schritt, wie beim $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ dargestellt, über die Bildung der hypothetischen Aminosulfensäure verläuft, ergibt sich die oben formulierte Gesamtreaktion. Jedoch ist die Beständigkeit

der S-C-Bindung allgemein bekannt. Auch hier kommt ihre Spaltung zumindest als Primärreaktion nicht in Frage. Wird nämlich die alkalische Hydrolyse bei Gegenwart von Perhydrol vollzogen, dann wird bei der darauf folgenden N-Bestimmung im Gegensatz zum $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ fast der gesamte N als $NH_3$ wieder gefunden.

Während $NH_3$ und $S_2O_3^{2-}$ quantitativ bestimmt wurden, gelang es nicht Thioformaldehyd nachzuweisen. Erst Erhitzen mit 50 proz. Lauge ließ die langsam verlaufende Spaltung nach:

$$HCHS + OH^- \longrightarrow HCHO + HS^-$$

erkennen. Sie scheint aber nur sehr schwer abzulaufen, da nie die zu erwartende Menge Sulfid bzw. HCHO entstand. Vergleichende Versuche mit Thioformaldehyd mißlangen, weil bei dessen Synthese (48) keine reinen Präparate erhalten wurden.

Auch bei der alkalischen Zersetzung von $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ und $H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ entsteht quantitativ $NH_3$. Es wird jedoch in diesem Fall zusätzlich Mercaptid bzw. Alkoholat und HSOH gebildet, was die Reaktion sehr kompliziert und unübersichtlich macht:

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5 + 3\ H_2O \longrightarrow NH_3 + HSOH + HO\text{-}C(S)\text{-}OH + HS\text{-}C_2H_5$$

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5 + 3\ H_2O \longrightarrow NH_3 + HSOH + HO\text{-}C(O)\text{-}OH + HO\text{-}C_2H_5$$

Auch die

Saure Hydrolyse

ist, wie beim $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$, wenig durchsichtig. In Analogie zur Esterspaltung sollte bei den aminierten

Verbindungen Thiohydroxylamin entstehen, also die stabile S-C-Bindung gespalten werden, z.B.:

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NH_2\text{-}SH + HO\text{-}C(S)\text{-}OH$$

Es gelang nicht, reproduzierbare Werte bei der sauren Hydrolyse zu erhalten; doch geht der Gesamt-N in $NH_4^+$ über und wurde als $NH_3$ bestimmt. Anfangs treten $H_2S$ und $SO_2$ auf. Es ist anzunehmen, daß auch hier, ähnlich den Thiohydroxylamin-S-sulfonaten, eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen, die bis zur Bildung von Polythionsäuren führen. Nimmt man

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ NH_3 + 2\ HSOH + COS$$

als vorherrschend an, so ist durch die Entstehung von HSOH und dessen Disproportionierung zu $H_2S$ und $S(OH)_2$ eine Fülle von Reaktionen möglich.

Die Struktur der neuen Verbindungen liegt weitgehend durch ihre Darstellung fest. Saure und

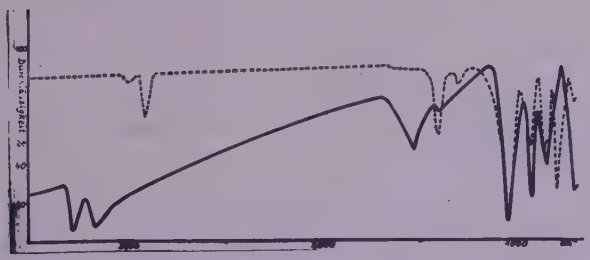

Abb. 1. IR-Spektren von $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$ (——) und $CH_3\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}CH_3$ (...).
(Alle IR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. Reichling im Institut für Organische Chemie angefertigt).

alkalische Hydrolyse von $H_2N$-S-$SO_3K$ sowie den aminierten Thiocarbonaten verlaufen ähnlich. Schließlich zeigte sich, daß die IR-Spektren von Dimethyl-trithiokohlensäure-ester und $H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$ sich im wesentlichen nur durch die Banden der $CH_3$-Gruppe und der $NH_2$-Gruppe unterscheiden.

Aldehydderivate

Durch Kondensation der aminierten Thiocarbonate mit Salicyl- bzw. Benzaldehyd wurden beständige Verbindungen erhalten, wie dies beim Thiohydroxylamin-S-sulfonat der Fall ist. Auch hier gelang es jedoch nicht mit Aceton, Cyclohexanon, Phenyl-aceton, Acetophenon entsprechende Ketonderivate darzustellen. Desgleichen führte die Umsetzung mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd nicht zu aliphatischen Derivaten. In allen diesen Fällen wurde nur elementarer S isoliert.

Die Benzyliden- und Salicyliden-Verbindungen entstehen, wenn man $H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$, $H_2N$-S-C(S)-S$C_2H_5$ oder $H_2N$-S-C(O)-O$C_2H_5$ in absol. Methanol löst und einen geringen Aldehydüberschuß zugibt. 1 - 2 Tropfen Eisessig beschleunigen die Reaktion. Derivate der Trithiokohlensäure führen zu gelben, kristallinen Substanzen; $H_2N$-S-C(O)-O$C_2H_5$ liefert mit R-CHO farblose Kristalle. Alle diese Verbindungen sind lange unzersetzt bei Raumtemperatur haltbar. Sie lösen sich gut in Äther und $CS_2$, weniger gut in Methanol, Äthanol und Acetonitril, weshalb sich letztere zum Umkristallisieren eignen. Die neuen Verbindungen schmelzen scharf:

| | Smp |
|---|---|
| $C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_4(OH)$ | 140 - 141° |
| $C_6H_5-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_5$ | 118 - 119° |
| $C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(S)-SC_2H_5$ | 97 - 99° |
| $C_6H_5-CH=N-S-C(S)-SC_2H_5$ | 90 - 91° |
| $C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(O)-OC_2H_5$ | 87 - 88° |
| $C_6H_5-CH=N-S-C(O)-OC_2H_5$ | 70 - 71° |

Das nachstehende IR-Spektrum zeigt, daß auch in den Aldehyd-Derivaten die für die Baugruppe -S-C(S)-S- charakteristischen Banden unverändert erhalten sind.

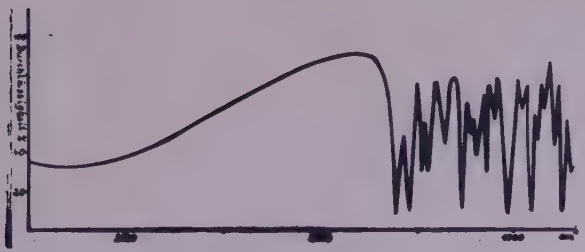

Abb. 2. IR-Spektrum von $C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_4(OH)$.

Umsetzung von $H_2N-O-SO_3^-$ mit $Na_2S_2$

Die Aminierung von NaSH unter wechselnden Bedingungen führt zu keinem brauchbaren Ergebnis. Daher wurde versucht die Reaktion mit $Na_2S_2$ durchzuführen:

$$Na_2S_2 + 2\ H_2N-O-SO_3Na \longrightarrow H_2N-S-S-NH_2 + 2\ Na_2SO_4$$

Sie wurde mit äquivalenten Mengen $Na_2S_2$ und $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$ in absol. Methanol bei -25 bis -30° vollzogen. In wenigen min scheidet sich fast quantitativ die berechnete Menge $SO_4Na_2$ ab. Zieht man das Methanol bei -25° an der Ölpumpe ab, so hinterbleibt ein farbloses, schwer bewegliches, schwach nach $NH_3$ riechendes Öl, dessen Atomverhältnis N : S = 1 : 1,1 bis 1,25 streut. Unter -25° bleibt es ohne nennenswerte Zersetzung 2 - 3 Tage beständig. Allmählich scheidet sich kristalliner $S_8$ ab und Violettfärbung tritt auf. Sie ist der beim $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ beschriebenen sehr ähnlich. Dieselben Erscheinungen erfolgen rascher, wenn das Öl auf Raumtemperatur gebracht wird.

Bei der <u>sauren</u> Hydrolyse im abgeschlossenen Gefäß entstehen N und S ebenfalls annähernd im Verhältnis 1 : 1. Zu Beginn der sauren Zersetzung wurden qualitativ $SO_2$ und $H_2S$ nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf kann wie folgt formuliert werden:

$$H_2N\text{-}S\text{-}S\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow 2\ NH_3 + S_2O_2H_2$$

$$S_2O_2H_2 \longrightarrow H_2S + SO_2$$

Thioschweflige Säure und $SO_2$ führen zu Polythionsäuren; aus $S_2O_2H_2$ und $H_2S$ kann sich elementarer S bilden:

$$S_2O_2H_2 + 2\ H_2SO_3 \longrightarrow S_4O_6H_2 + 2\ H_2O$$

$$S_2O_2H_2 + H_2S \longrightarrow 3\ S + 2\ H_2O$$

Auch bei saurer Zersetzung des $H_2N\text{-}S\text{-}S\text{-}NH_2$ ist daher eine Fülle von Reaktionen möglich.

Versuche ein beständiges Salicyliden-Derivat darzustellen, scheiterten. (Es werden zwar Produkte

erhalten, in welchen C, N und S nachgewiesen werden kann, jedoch entstand nie eine einheitliche Substanz. Umfällen und Umkristallisieren blieben erfolglos.)

Aminierungsversuche mit $CH_3$-NH-O-$SO_3$Me

Versuche von WESTPHAL (30) zeigen, daß N-Methyl-hydroxylamin-O-sulfonsäure, $CH_3$-NH-O-$SO_3H$, zur $CH_3$-NH-Einführung in Amine geeignet ist. Analoge Umsetzungen mit $S_2O_3K_2$ oder $SC(SK)_2$ durchzuführen, mißlangen; selbst bei 90° findet noch keine Reaktion statt.

In diesem Zusammenhang wurde die von GÖSL (31) aus Chlor-sulfonsäure und ($CH_3$-$NH_2$-OH)Cl gewonnene Verbindung durch Vergleich der IR-Spektren mit der von WESTPHAL dargestellten als identisch erkannt.

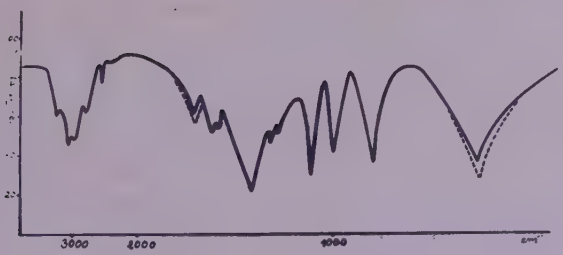


Abb. 3. IR-Spektrum von $CH_3$-NH-O-$SO_3H$

Es handelt sich also bei GÖSL nicht wie angenommen um N-Methyl-hydroxylamin-N-sulfonsäure, $CH_3$-N(OH)-$SO_3H$, sondern um die nur schwach oxydierend wirkende $CH_3$-NH-O-$SO_3H$.

# Versuchsteil

## Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Methanol: Käufliches $CH_3OH$ wird mit 10 g Mg-Spänen pro Liter Alkohol und einigen Körnchen Jod versetzt. Wenn die $H_2$-Entwicklung nachläßt, wird eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann über eine Kolonne destilliert.
Ausbeute: 70 - 80 %

Äthanol: Handelsübliches, mit 1 % Phenol vergälltes, 96 proz. $C_2H_5OH$ wird 8 h über CaO am Rückflußkühler gekocht und dann über eine Kolonne destilliert.
Ausbeute: 85 - 90 %

## Hydroxylamin-O-sulfonsäure, $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$ (32)

In einem Dreihalskolben werden 200 g (1,16 Mol) 95 proz. $(H_3N\text{-}OH)_2SO_4$ in 200 ml konz. $H_2SO_4$ gelöst. Unter Rühren läßt man innerhalb von 90 min 245 ml (3,66 Mol) 60 proz. Oleum zutropfen, erhitzt ~~dann~~ anschließend im Ölbad 10 min auf 100 - 110° und läßt langsam erkalten. Die abgeschiedenen Kristalle werden durch scharfes Absaugen von der Hauptmenge Schwefelsäure befreit und 2 mal in je 600 ml vorgekühltem Äther aufgeschlämmt. Ausbeute: 225 - 250 g noch sulfathaltige, bis 92 proz. $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$.
Wird auf das in der Vorschrift angegebene Erhitzen verzichtet, so beträgt Ausbeute und Gehalt ~ 228 g an 87 proz. $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$.

Ein sulfatfreies Präparat gewinnt man durch Auflösen in etwa der gleichen Menge Wasser und langsames Ausfällen mit der siebenfachen Menge Eisessig (33).

100.4 mg Sbst.: 16.4 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

110.5 mg Sbst.: 17.0 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

99.9, 103.8 mg Sbst.: 17.50, 18.12 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 5.655 mg $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$ (113) | Ber. | Gehalt | 100 | | |
| | Gef. | | 92.4 | 87.0 | 99.1, 98.7 |

Kalium-thiohydroxylamin-S-sulfonat, $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ (2)

12,5 g (110 mMol) $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$ werden in 20 ml $H_2O$ und 10 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen Methylrotlösung wird die Säure bei 0° mit ~22 ml 5m KOH vorsichtig neutralisiert. Anschließend läßt man innerhalb 5 min unter heftigem Rühren bei +5 bis -5° 22 g (100 mMol) $K_2S_2O_3.5/3\ H_2O$ oder 19,6 g (100 mMol) $K_2S_2O_3.1/3\ H_2O$ gelöst in 40 ml Wasser zutropfen. Nach 20 min fügt man unter Rühren bei +10° langsam 170 ml Methanol zu und trennt nach 1 h vom ausgefällten $K_2SO_4$ (~ 100 mMol) ab. Das Filtrat wird mit 250 ml Isopropanol vermischt und einige Stunden bei -20° aufbewahrt. Das abgeschiedene Salz wird mit Isopropanol, dann Äther gewaschen.
Ausbeute: 12,0 - 13,6 g an 91 - 96 proz. Rohprodukt.

Umkristallisieren von 10 g $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ aus 200 ml 90 proz. Methanol liefert das $SO_4^{2-}$-freie Salz in 40 proz. Ausbeute bezogen auf eingesetztes $K_2S_2O_3$.

110.5, 101.0 mg Sbst.: 307.7, 280.7 mg $BaSO_4$

321.5, 368.2 mg Sbst.: 19.15, 21.74 ml 0.1n HCl

197.3, 205.5 mg Sbst.: 102.1, 106.0 mg $K_2SO_4$

189.5, 150.3 mg Sbst.: 11.0, 8.7 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2N$-S-$SO_3K$ (167) | Ber. | S 38.3 | N 8.4 | K 23.4 | Gehalt | 100 |
| | Gef. | 38.3 | 8.3 | 23.2 | | 97.0 |
| | | 38.2 | 8.3 | 23.2 | | 96.7 |

Hydroxylammoniumsulfat, $(H_3N\text{-}OH)_2SO_4$

wurde in dankenswerter Weise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Kaliumthiosulfat

Mit gleichem Erfolg wurde $K_2S_2O_3.5/3\ H_2O$ der Firma E. Merck, Darmstadt, wie $K_2S_2O_3.1/3\ H_2O$ der Firma I.D. Riedel - E. de Haën AG, Seelze/Hannover, verwandt.- Jeweils die erste Bestimmung wurde mit, die zweite ohne $H_2CO$-Zusatz vollzogen.

160.0, 187.5 mg Sbst. verbrauchen 7.2, 8.5 ml 0.1n Jod

169.9, 173.5 mg Sbst. " 8.75, 8.93 ml 0.1n Jod

1 ml 0.1n Jod ≙ 22.04 mg $K_2S_2O_3.5/3\ H_2O$ oder
19.63 mg $K_2S_2O_3.1/3\ H_2O$

$K_2S_2O_3.5/3\ H_2O$ (220) Gef. 158.7, 187.5 mg

$K_2S_2O_3.1/3\ H_2O$ Gef. 171.8, 175.3 mg
(196)

Die geringen Differenzen können zwanglos durch etwas abweichenden $H_2O$-Gehalt erklärt werden.

Hexammin-Chrom(III)-chlorid, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$

wurde aus wasserfreiem $CrCl_3$ und flüssigem $NH_3$ (34) dargestellt. Ausbeute 40 %.

Tetrapyridino-Kupfer(II)-nitrat, $[Cu(Py)_4](NO_3)_2$

entsteht beim Verreiben von Pyridin mit $Cu(NO_3)_2.3\ H_2O$ (35). Ausbeute 80 %.

Bariumperchlorat, $Ba(ClO_4)_2.3\ H_2O$

von Th. Schuchardt, München, wurde auf Grund seines Ba-Gehalts ohne weitere Reinigung eingesetzt.

129.9 mg Sbst.: 77.9 mg $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $Ba(ClO_4)_2.3\ H_2O$ | Ber. | Ba 35.2 |
| (390) | Gef. | 35.3 |

Benzyl-isothiuronium-chlorid, $[C_6H_5-CH_2-S-C(NH_2)-NH_2]Cl$

wurde nach E.A.WERNER (36) aus äquimolaren Mengen Thioharnstoff und Benzylchlorid dargestellt. Ausbeute 75 %.

Nitron, $C_{20}H_{14}N_4$

wurde von der Firma Th. Schuchardt, München, bezogen. Die käuflichen

Aldehyde

Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Anisaldehyd wurden durch Destillation gereinigt. o-Nitro-benzaldehyd und Zimtaldehyd wurden vom hiesigen Institut für Organische Chemie zur Verfügung gestellt.

Kaliumhydrogensulfid, KSH, (37)

wurde gewonnen durch Lösen von krustenfreiem K-Metall in absol. Äthanol zu $KOC_2H_5$-Lösung und Einleiten von trockenem $H_2S$. Es fällt farbloses, feinkristallines KSH. Die Ausbeute kann durch Zugabe von Äther erhöht werden. Ausbeute 80 %.

76.4, 82.0 mg Sbst.: 21.0, 22.4 ml 0.1n Jod

1 ml 0.1n Jod ≙ 3.61 mg KSH

KSH Gef. 75.8, 80.9 mg
(72)

Das Präparat ist also ~ 99 proz.

Kalium-trithiocarbonat, $CS_3K_2$, (38)

entsteht bei der Reaktion von $CS_2$ mit KSH. Dazu bringt man eine kalte konz. wäßrige Lösung von

KSH unter heftigem Rühren mit überschüssigem $CS_2$ zur Reaktion:

$$CS_2 + 2\ KSH \longrightarrow CS_3K_2 + H_2S$$

Nach 10 h trennt man im Scheidetrichter die wäßrige Phase vom restlichen $CS_2$ ab und dampft die orangerote Lösung bei höchstens 30° am Ölpumpenvakuum bis fast zur Trockne ein. Das restliche Wasser wird durch die Acetontrocknungsmethode nach R. WILLSTÄTTER entfernt. Es hinterbleiben rotbraune, sehr hygroskopische, Kristalle, die im Vakuum über $P_4O_{10}$ aufbewahrt haltbar sind. Ausbeute 96 %.

5.173 mg Sbst.: 1.119 mg $CO_2$

153.4 mg Sbst.: 142.2 mg $K_2SO_4$

127.6 mg Sbst.: 481.1 mg $BaSO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CS_3K_2$ | Ber. | C 6.4 | K 42.0 | S 51.6 |
| (186) | Gef. | 5.9 | 41.6 | 51.8 |

Kalium-trithiokohlensäure-monoäthylester, $KS\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$, (39)

10 g (160 mMol) Äthylmercaptan werden zu einer Lösung von 9 g (160 mMol) KOH in absol. Äthanol gegeben und danach 12,5 g (165 mMol) $CS_2$ zugefügt. Unter starker Wärmeentwicklung tritt Reaktion ein:

$$C_2H_5\text{-}SH + KOH + CS_2 \longrightarrow KS\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5 + H_2O$$

doch scheidet sich kein festes Salz ab. Nach Eindampfen im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur kristallisiert $KS\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ in gelben Nadeln aus. Ausbeute 25 g (90 %).

233.0 mg Sbst.: 114.6 mg $K_2SO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $KS-C(S)-SC_2H_5$ | Ber. K | 22.2 |
| (176) | Gef. | 22.0 |

Kalium-monothiokohlensäure-O-äthylester, $KS-C(O)-OC_2H_5$, (40)

Kalium-äthylxanthogenat in alkoholischer Lösung und Äthylchlorid werden in molaren Mengen 5 - 6 Tage sich selbst überlassen:

$$KS-C(S)-OC_2H_5 + Cl-C_2H_5 \longrightarrow H_5C_2S-C(S)-OC_2H_5 + KCl$$

Dann wird der Xanthogensäure-ester mit $H_2O$ ausgefällt, gewaschen, mit $Na_2SO_4$ getrocknet und destilliert. Sdp: 198,5 - 200°. Ausbeute 70 %.

Aus dem Xanthogensäure-ester entsteht BENDER's Salz, $KS-C(O)-OC_2H_5$, durch Vermischen des Esters mit alkoholischer KOH (41). Die farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über $P_4O_{10}$ getrocknet. Ausbeute 40 %.

$$H_5C_2S-C(S)-OC_2H_5 + 2\ KOH \longrightarrow KS-C(O)-OC_2H_5 + H_2S + C_2H_5OK$$

218.9 mg Sbst.: 130.7 mg $K_2SO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $KS-C(O)-OC_2H_5$ | Ber. K | 27.1 |
| (144) | Gef. | 26.8 |

Tri-thiokohlensäure-dimethylester, $CH_3S-C(S)-SCH_3$, (28,29)

wird erhalten durch mehrstündiges Schütteln von $CH_3J$ mit einer wäßrigen Lösung von $CS_3K_2$. Das Reaktionsprodukt wird ausgeäthert, getrocknet, der

Äther verdampft und der Ester über eine Kolonne destilliert. Sdp: 92°/12 Torr. Ausbeute 72 %.

Dinatrium-disulfid, $Na_2S_2$, (42)

entsteht durch Umsetzung von NaSH mit elementarem $S_8$ zu $Na_2S_4$ und Reduzieren dieser Na-Tetrasulfid-Lösung mit Na. Ausbeute 90 %.

N-Methylhydroxylamin, $CH_3$-NH-OH, (43,44)

wurde als Chlorid durch Reduktion von $CH_3$-$NO_2$ mit Zn-Staub dargestellt. Smp: 88 - 89°. Ausbeute 27 %.

Umsetzung von N-Methylhydroxylamin mit $ClSO_3H$.

Nach WESTPHAL (30) werden 8 g (100 mMol) N-Methylhydroxylammonium-chlorid langsam mit 17,5 g (150 mMol) $ClSO_3H$ übergossen. Das Gemisch verflüssigt sich unter Abkühlung und Entwicklung von HCl-Nebeln. Es wird vorsichtig auf 15 - 20° erwärmt, wobei Reaktion eintritt. Es wird solange auf ~ 20° gehalten bis die Konsistenz des zähflüssigen Breis sich nicht mehr ändert. Das Reaktionsgut wird nach kurzem Stehen im Exsiccator mit absol. Äther übergossen, der heftig mit überschüssiger $ClSO_3H$ reagiert. Beim Zerreiben der Masse bildet sich ein feinkristallines, schneeweißes Pulver, das mit absol. Äther gewaschen und im Vakuum über $P_4O_{10}$ getrocknet wird. Ausbeute 12 g (95 %).

Umsetzung von $(H_3C-NH_2OH)Cl$ und $ClSO_3H$ nach GÖSL (31)

8 g (100 mMol) $(H_3C-NH_2OH)Cl$ werden langsam mit 20 g (170 mMol) $ClSO_3H$ übergossen. Unter HCl-Entwicklung tritt heftige Reaktion ein; der Kolben kühlt sich ab. Bei Nachlassen der HCl-Abgabe wird noch 15 min auf 90° erhitzt, dann abgekühlt und unter Rühren und guter Kühlung mit 200 ml absol. Äther aufgeschlämmt. Ausbeute 11,5 g (90 %).

Zur Reinigung löst man in der gleichen Menge Wasser, kühlt und fällt unter Rühren mit dem 10-fachen Volumen Eisessig. Ausbeute 6,5 g (50 %).
Farblose, äußerst hygroskopische Kristalle, die über $P_4O_{10}$ (20 Torr) aufbewahrt werden.

Analysenmethoden

Sämtliche C-H-, sowie $N_2$-Mikrobestimmungen wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Herrn Zankel durchgeführt.

Zur S-Bestimmung in S-Sulfonaten wurden 100 - 200 mg mit 20 ml 2n NaOH 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Oxydation mit 10 ml 30 proz. Perhydrol und Ansäuern wurde nach HAHN (45) mit $Ba^{2+}$ in großer Verdünnung gefällt.- Gibt man $H_2O_2$ vor beendeter Hydrolyse zu, dann ist $NO_2^-$- und Säure-Zusatz erforderlich. Bei Analyse von Thiokohlensäure-Derivaten wurde vorher mit $Na_2O_2$ aufgeschlossen.

Die $N_2$-Bestimmung erfolgte acidimetrisch mit dem aus 30 proz. Lauge entstandenen $NH_3$.

Zur K-Bestimmung wurde die Substanz mit konz. $H_2SO_4$ im Pt-Tiegel abgeraucht und das Sulfat ausgewogen.-

Genauer wurde Kalium durch Fällung mit "Kalignost" erfaßt. Die wäßrige Lösung wurde mit Essigsäure gegen Lackmus angesäuert, auf 70° erhitzt und mit dem 1,5 - 2-fachen Überschuß 3 proz., filtrierter Lösung von $NaB(C_6H_5)_4$ langsam gefällt, gut mit $H_3C$-COOH-haltigem Wasser gewaschen und 30 min bei 120° getrocknet.

Barium wurde analog der S-Bestimmung als Sulfat gefällt, getrocknet und gewogen. Cr und Cu wurden jodometrisch, Cl und Hg gravimetrisch als AgCl bzw. HgS bestimmt.

Zur Gehaltsbestimmung von $H_2N$-O-$SO_3H$ gibt man 100 - 150 mg $H_2N$-O-$SO_3H$ zur Lösung von etwa 3 g KJ in 80 ml Eiswasser und säuert mit 40 ml 2n $H_2SO_4$ an. Dann füllt man den Titrierkolben mit $CO_2$, schließt gut, läßt 1 h in Eis im Dunkeln stehen und titriert mit 0,1n $S_2O_3^{2-}$.

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 5.66 mg $H_2N$-O-$SO_3H$

Zur Gehaltsbestimmung von $H_2N$-S-$SO_3K$ werden 300 - 400 mg in wenig Wasser gelöst, mit 3 g KJ versetzt, dann mit 20 ml 2n $H_2SO_4$ angesäuert. Es wird mit $CO_2$ überschichtet und anschließend mit 0,1n $S_2O_3^{2-}$ titriert.

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 16.73 mg $H_2N$-S-$SO_3K$

Beständigkeit von festem $H_2N$-S-$SO_3K$

Es wurde ein 98 und 93 proz. farbloses Präparat bei Raumtemperatur über $CaCl_2$ aufbewahrt. Der Gehalt wurde jeweils jodometrisch bestimmt.

| Tage | $H_2N$-S-$SO_3K$-Gehalt in % | |
|---|---|---|
| 0 | 98.0 | 93.0 |
| 1 | 97.2 | 92.0 |
| 2 | 96.2 | 91.2 |
| 3 | 95.4 | 90.3 |
| 4 | 94.5 | 89.6 |
| 6 | 93.6 | 88.7 |
| 8 | 92.5 | 88.0 |
| 16 | 87.4 | 81.9 |
| 24 | 82.0 | 76.1 |

Er nimmt also täglich unter allmählicher Gelbfärbung der zuerst farblosen Kristalle um 0,6 - 0,7 % ab. Während sich frisch bereitete Substanzen vollkommen klar in Wasser lösen, bleibt bei älteren Präparaten stets eine Trübung zurück.

Umsetzung von $H_2N$-S-$SO_3K$ mit JH

1,7 g (~10 mMol) $H_2N$-S-$SO_3K$ und 6 g KJ in 15 ml Wasser wurden mit 10 ml 50 proz. Essigsäure angesäuert. Nach 2 min wurden mit Isopropanol glitzernde Kristalle gefällt. Der Niederschlag wurde mit Isopropanol, dann Äther gewaschen. Das Salz ist schwach sulfathaltig. Ausbeute 1,2 g (40 %)

188.6 mg Sbst.: 460.0 mg K $B(C_6H_5)_4$

54.8 mg Sbst.: 163.2 mg $BaSO_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S_4O_6K_2$ (302) | Ber. | K 25.8 | S 42.4 |
| | Gef. | 26.6 | 41.1 |
| $SO_4K_2$ | Ber. | 44.9 | 18.4 |

Alkalische Hydrolyse

400 - 500 mg $H_2N-S-SO_3K$ wurden mit 20 ml 2n KOH zum Sieden erhitzt, bis kein $NH_3$ mehr entwich. Das entstandene $SO_3^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ wurde nach KURTENACKER und BITTNER (46) bestimmt. Dazu wird die erkaltete Lösung in einen 100 ml Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Teilen kann die $SO_3^{2-}$ + $S_2O_3^{2-}$-Summe (A) und $S_2O_3^{2-}$ (B) bestimmt werden.

10 ml 0.1n Jod ≙ 1 mMol $S_2O_3^{2-}$ oder 0.5 mMol $SO_3^{2-}$

| Einwaage | | 0.1n Jod-Verbrauch für 2o/1oo ml Lösung | | 1oo ml Lösung enthalten | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mg | mMol | A | B | $SO_3^{2-}$ | $SO_3^{2-}$ (mMol) | $S_2O_3^{2-}$ |
| 490.0 | 2.93 | 15.20 | 3.09 | 12.11 | 3.02 | 1.55 |
| 470.8 | 2.82 | 14.61 | 2.97 | 11.64 | 2.91 | 1.49 |

Es entstehen also bei der alkalischen Hydrolyse aus 2 mMol $H_2N-S-SO_3K$ 2 mMol $SO_3^{2-}$ und 1 mMol $S_2O_3^{2-}$; d. h. Sulfit und Thiosulfat entstehen im Molverhältnis 2 : 1.

Alkalische Hydrolyse von $H_2N-S-SO_3K$ bei Gegenwart von $H_2O_2$

Etwa 250 - 325 mg $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 20 ml $H_2O$ gelöst, mit 5 g $BaCO_3$ und 10 - 20 ml 30 proz. Perhydrol p.A. versetzt. Durch diese Suspension wurde 5 - 20 min Wasserdampf geleitet, dann mit 30 proz. KOH versetzt und $NH_3$ bestimmt. Nur 67 - 86 % vom Gesamt-N wurden als $NH_3$ gefunden. Im Reaktionskolben entstand nach Zugabe von überschüssigem $Ba^{2+}$ und Absaugen des $BaSO_4$ nach $NO_2^-$ + $H^+$-Zusatz unter Gasentwicklung nochmals $BaSO_4$.

| mg $H_2N$-S-$SO_3K$ | ml 0.1n HCl | %N (Ber. 8.4) | % d. Gesamt-N |
|---|---|---|---|
| 297.2 | 11.9 | 5.6 | 67 |
| 243.6 | 12.5 | 7.2 | 86 |
| 233.9 | 10.7 | 6.4 | 77 |
| 244.4 | 9.8 | 6.1 | 73 |
| 268.0 | 12.8 | 6.7 | 78 |
| 325.1 | 13.7 | 5.9 | 70 |

Zur Isolierung des gebildeten $H_2N$-$SO_3K$ wurden 3,34 g (20 mMol) $H_2N$-S-$SO_3K$ in 20 ml $H_2O$ gelöst und dann sofort mit 20 ml 30 proz. Perhydrol p.A. und 20 ml 5m KOH vermischt. Erst wurde gekühlt, zuletzt zum Sieden erhitzt, bis kein $NH_3$ mehr entwich. Nach dem Abkühlen wurde $SO_4K_2$ mit 70 ml Methanol gefällt und abfiltriert. Im Filtrat schied sich $H_2N$-$SO_3K$ auf Zusatz von 50 ml Isopropanol ab. Die Fällung wurde durch Kühlung möglichst vervollständigt.

Ausbeute: 5,2 g (29,9 mMol) $K_2SO_4$
0,95 g (7 mMol) $H_2N$-$SO_3K$ (35 %)

82.7, 85.1 mg Sbst.: 217.3, 222.5 mg K $B(C_6H_5)_4$

143.4, 159.4 mg Sbst.: 246.7, 275.3 mg $BaSO_4$

| | | K | S |
|---|---|---|---|
| $H_2N$-$SO_3K$ (135) | Ber. | 28.9 | 23.7 |
| | Gef. | 28.7 | 23.6 |
| | | 28.5 | 23.7 |

Versuche zur sauren Hydrolyse

Etwa 20 mMol $H_2N$-S-$SO_3K$ wurden in 50 ml $H_2O$ gelöst und sofort 20 ml 2n HCl zugegeben. Um Verflüchtigung von $H_2S$ und $SO_2$ zu vermeiden, wurde im verschlossenen Gefäß 12 - 16 h stehen gelassen. Dann wurde mit 30 - 40 ml 2n KOH alkalisch gemacht,

auf 250 ml aufgefüllt und in aliquoten Teilen S, ferner $S_2O_3^{2-}$ und $SO_4^{2-}$ bestimmt. $SO_4^{2-}$ wurde nach Ansäuern mit $Ba^{2+}$ in der Kälte gefällt; S als Thiosulfat nach KURTENACKER und BITTNER (46) und $S_2O_3^{2-}$ jodometrisch erfaßt.

| Einwaage $H_2N-S-SO_3K$ | | 10/250 ml enthalten | $BaSO_4$ | ml 0.1n Jod 5/250 ml Lsg. | | insgesamt mMol bzw. mAtom | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg | mMol | mg | mg | S | $S_2O_3^{2-}$ | $SO_4^{2-}$ | S | $S_2O_3^{2-}$ |
| 3370.3 | 20.2 | 138.4 | 129.5 | | 2.00 | 13.9 | | 10.0 |
| 3244.7 | 19.5 | 129.8 | 117.1 | | 1.94 | 12.6 | | 9.7 |
| 3331.2 | 19.9 | 133.2 | 116.3 | | 2.02 | 12.5 | | 10.1 |
| 3421.9 | 20.5 | 136.1 | 122.1 | 1.64 | | 13.1 | 8.2 | |
| 3472.2 | 20.8 | 138.9 | 128.3 | 1.64 | | 12.8 | 8.2 | |
| 3484.6 | 20.9 | 139.4 | 121.8 | 1.67 | | 13.1 | 8.4 | |

Zur N-Bestimmung wurde sauer hydrolysiert und nach 24 h $NH_3$ bestimmt.

259.8, 299.5 mg Sbst.: 15.23, 17.49 ml 0.1n HCl

$H_2N-S-SO_3K$ (167) Ber. N 8.4
Gef. 8.2 8.2

Die zu erwartende $SO_4^{2-}$-Menge wurde - wie nachfolgende Tabelle zeigt - auch unter anderen Bedingungen nicht gefunden:

a) Etwa 1 mMol $H_2N-S-SO_3K$ wurde in 20 ml $H_2O$ gelöst, 20 ml 2n HCl zugefügt und 3 h bei 100° hydrolysiert.

b) Die Einwaage wurde in 20 ml $H_2O$ gelöst und aus einer Bürette innerhalb 10 min zu 80° heißer $BaCl_2$-Lösung gefügt.

c) Das feste Salz wurde in kleinen Portionen zu 80° heißer, angesäuerter $BaCl_2$-Lösung gegeben.

| $H_2N-S-SO_3K$ mg | $BaSO_4$ mg | % S (Ber. 19.2) | Gef. Menge S in mAtom bez. auf 1 mMol Salz | |
|---|---|---|---|---|
| 167.8 | 137.6 | 14.2 | 0.74 | |
| 131.7 | 133.2 | 13.9 | 0.72 | (a) |
| 155.5 | 158.4 | 14.0 | 0.73 | |
| 154.8 | 102.7 | 9.1 | 0.47 | |
| 138.8 | 97.2 | 9.6 | 0.50 | (b) |
| 124.9 | 99.3 | 10.9 | 0.57 | |
| 136.3 | 111.3 | 11.2 | 0.58 | (c) |

Papierchromatischer Nachweis von Polythionsäuren

Dazu wurden 2 bzw. 3 Tropfen des sauren Hydrolysats aufgetragen und absteigend nach der "Zweitphasenmethode" chromatographiert (19,20).

Gleichgewichtseinstellung: 24 h
Vorelutionszeit: 24 h
Laufzeit: 15 h

| Säure | laut Lit.: Entfernung v.d. Startlinie (cm) | Gefundene Werte des Hydrolysats | | Testgemisch |
|---|---|---|---|---|
| $S_4O_6H_2$ | 12.1 - 14.3 | - | - | 11.8 - 13.8 |
| $S_5O_6H_2$ | 14.4 - 16.0 | 14.7 - 16.7 | 14.7 - 16.6 | 14.1 - 16.7 |
| $S_6O_6H_2$ | 16.9 - 19.7 | 16.8 - 20.0 | 16.8 - 20.1 | 16.7 - 19.8 |

Abb. 4. Chromatogramm von Tetra-, Penta- und Hexa-thionat

Umsetzung von $H_2N-S-SO_3K$ mit HCl in Äther

2 - 4 g $H_2N-S-SO_3K$ oder $H_2N-S-SO_3Na.H_2O$ wurden in 150 - 250 ml Äther aufgeschlämmt, auf $-78^\circ$ gekühlt und unter mechanischem Rühren 1 - 5 ml $H_2O$, sowie 1 - 3 ml 7n ätherischer HCl zugefügt. Nach 24 - 50 h wurde bei $-78^\circ$ unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt (21).

Die $H_2N-S-SO_3K$-freie Lösung gab in jedem Falle die $H_2N-SH$-Farbreaktion und reagierte auch mit $Ag^+$ in der für $H_2N-S-SO_3^-$ beschriebenen Weise. Nach Einwirkung von konz. $HNO_3$ war jedesmal $Cl^-$ in der abgesaugten Lösung nachweisbar.

Bei einem Ansatz mit 2,3 g $H_2N-S-SO_3K$ und 250 ml Äther, sowie 3 ml $H_2O$ und 1 ml 7n ätherischer HCl wurden je 50 ml der ätherischen Lösung analysiert:

Verbrauch: 4.8 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ zur jodometrischen Titration
5.6 ml 0.1n HCl zur N-Bestimmung

Die Werte stimmen, offenbar wegen noch vorhandener HCl, nur sehr grob überein.

Sulfatwerte nach saurer Hydrolyse von Thioaldoxim-S-sulfonaten

Anisaldehyd-thioxim-S-sulfonat wurde in 20 ml $H_2O$ gelöst, schnell 20 ml 2n HCl zugegeben, 16 h kalt stehen gelassen und dann $BaSO_4$ gefällt.

391.4 mg Sbst.: 182.6 mg $BaSO_4$

$CH_3O-C_6H_4-CH=N-S-SO_3K$ (285) Ber. S 22.4 (davon 1/2 = 11.2)
Gef. 6.4

Anisaldehyd-thioxim-S-sulfonat wurde in 20 ml $H_2O$ gelöst, mit 5 ml 2n Essigsäure angesäuert, 60 h stehen gelassen und dann $BaSO_4$ gefällt.

203.7 mg Sbst.: 75.4 mg $BaSO_4$

$CH_3O-C_6H_4-CH=N-S-SO_3K$ (285) Ber. S 22.4 (davon 1/2 = 11.2)
Gef. 5.4

Benzaldehyd-thioxim-S-sulfonat wurde in 20 ml $H_2O$ gelöst, dazu überschüssiges 0.2n $BaCl_2$ gegeben, dann unter Rühren durch Zutropfen von 5 ml 2n Essigsäure langsam angesäuert und 24 h stehen gelassen.

196.0 mg Sbst.: 77.5 mg $BaSO_4$

$C_6H_5-CH=N-S-SO_3K$ (255) Ber. S 25.1 (davon 1/2 = 12.6)
Gef. 5.4

Salicylaldehyd-thioxim-S-sulfonat wurde in 40 ml $H_2O$ gelöst, mit überschüssigem 0.2n $BaCl_2$ versetzt und unter Rühren langsam 5 ml 2n Essigsäure zugetropft. Nach 24 h wurde $BaSO_4$ abgesaugt und bestimmt.

228.4 mg Sbst.: 102.4 mg $BaSO_4$

$C_6H_4(OH)-CH=N-S-SO_3K$ (271) Ber. S 23.6 (davon 1/2 = 11.8)
Gef. 6.2

Darstellung von Aldehydderivaten

$C_6H_4(OH)CH=N-S-SO_3K$

5,0 g (30 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 18 ml 60 proz. Äthanol mit 3 ml Salicylaldehyd vermischt. Nach Zugabe von 1 ml 2n Essigsäure schieden sich

langsam farblose, schillernde Blättchen ab, die aus 90 proz. Äthanol umkristallisiert wurden. Smp. 195 -197°. Löslich in $H_2O$; mäßig löslich in Methanol und Äthanol.

Ausbeute: 5.0 g stark sulfathaltiges Thioxim; Umkristallisiert: 3.2 g (40 %) reines Salz.

124.1 mg Sbst.: 213.3 mg $BaSO_4$

333.1 mg Sbst.: 105.1 mg $K_2SO_4$

4.126 mg Sbst.: 4.690 mg $CO_2$, 0.873 mg $H_2O$

3.207 mg Sbst.: 0.149 ml $N_2$ (719 Torr, 22.0°)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4(OH)CH=N-S-SO_3K$ | Ber. | C 31.0 | H 2.2 | N 5.2 | S 23.6 | K 14.4 |
| (271) | Gef. | 31.0 | 2.4 | 5.1 | 23.5 | 14.2 |

$C_6H_5CH=N-S-SO_3K$

3,34 g (20 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 30 ml absol. Methanol aufgeschlämmt, mit 2,5 g (24 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 0,5 ml Eisessig wurde weitere 60 min gekocht, dann durch einen Heißwassertrichter filtriert und die Lösung langsam auf 0° gekühlt. Es entstanden 2.6 g sulfatfreie Kristalle. Umkristallisieren aus 110 ml absol. Äthanol lieferte die reine Verbindung. Smp. 177 - 179°. Löslich in $H_2O$; mäßig löslich in Methanol. Ausbeute: 1.9 g (37 %).

103.9 mg Sbst.: 187.3 mg $BaSO_4$

191.8 mg Sbst.: 65.8 mg $K_2SO_4$

4.743 mg Sbst.: 5.691 mg $CO_2$, 1.034 mg $H_2O$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5CH=N-S-SO_3K$ | Ber. | C 32.9 | H 2.4 | S 25.1 | K 15.3 |
| (255) | Gef. | 32.8 | 2.4 | 24.8 | 15.4 |

$CH_3O-C_6H_4-CH=N-S-SO_3K$

3,34 g (20 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 30 ml absol. Methanol mit 3,7 g (24 mMol) frisch destilliertem Anisaldehyd versetzt und wie beim Benzaldehyd beschrieben weiter verarbeitet. Es entstanden 1,9 g sulfatfreie Kristalle, die aus 95 ml absol. Äthanol umkristallisiert 1,5 g (26 %) reines Salz lieferten. Farblose Kristalle; gut löslich nur in $H_2O$. Smp. 173 - 175°.

151.2 mg Sbst.: 45.2 mg $K_2SO_4$

3.805 mg Sbst.: 4.686 mg $CO_2$, 0.878 mg $H_2O$

7.218 mg Sbst.: 0.313 ml $N_2$ (734 Torr, 22.0°)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3O-C_6H_4-CH=N-S-SO_3K$ (285) | Ber. | C 33.7 | H 2.8 | N 4.9 | K 13.7 |
| | Gef. | 33.6 | 2.6 | 4.8 | 13.4 |

$C_6H_4(NO_2)CH=N-S-SO_3K$

1,67 g (10 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 3 ml $H_2O$, ferner 1,5 g (10 mMol) o-Nitrobenzaldehyd in 4 ml absol. Äthanol gelöst. Dann wurden die beiden Lösungen vereinigt und sofort 1 ml 2n Essigsäure zugefügt. Nach wenigen Minuten fiel ein gelber Kristallbrei aus. Ausbeute: 1,4 g sulfathaltiges Salz. Umkristallisieren aus 95 proz. Äthanol lieferte 0.9 g (30 %) reine Verbindung. Löslich in $H_2O$. Smp. 189 - 190°.

181.8 mg Sbst.: 52.6 $K_2SO_4$

4.465 mg Sbst.: 4.640 mg $CO_2$, 0.764 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_4(NO_2)CH=N-S-SO_3K$ (300) | Ber. | C 28.0 | H 1.7 | K 13.0 |
| | Gef. | 28.4 | 1.9 | 13.0 |

$C_6H_5CH=CH-CH=N-S-SO_3K$

1,67 g (10 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 6 ml 60 proz. Äthanol gelöst, 1,6 (12 mMol) Zimtaldehyd zugefügt und mit 1 ml 2n Essigsäure angesäuert. Bei Raumtemperatur fielen nach einiger Zeit gelbe, glitzernde Kristalle aus. Ausbeute: 1,7 g sulfathaltige Verbindung.

Schon beim Absaugen, stärker beim Versuch aus heißem, absol. Äthanol umzukristallisieren, trat Zersetzung unter Gelbbraunfärbung der hellgelben Kristalle ein.

140.5 mg Sbst.: 44.5 mg $K_2SO_4$

4.611 mg Sbst.: 6.344 mg $CO_2$, 1.298 mg $H_2O$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5CH=CH-CH=N-S-SO_3K$ | Ber. | C 38.4 | H 2.9 | K 13.9 |
| (281) | Gef. | 37.6 | 3.2 | 14.2 |

Schwerlösliche Thiohydroxylamin-S-sulfonate

1,67 g (10 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ wurden in 5 ml $H_2O$ gelöst und unter Rühren eine Lösung von 2,72 g (10 mMol) $HgCl_2$ oder 3,19 g (10 mMol) $Hg(O-CO-CH_3)_2$ in 30 ml $H_2O$ schnell zugetropft. Der gelbe Niederschlag wurde mit 50 ml $H_2O$, dann mit 10 ml Methanol, schließlich mit Äther gewaschen und über $P_4O_{10}$ getrocknet.

332.5, 250.9, 309.3 mg Sbst.: 232.3, 180.5, 185.4 mg HgS

| | | |
|---|---|---|
| $HgN-S-SO_3K$ | Ber. | Hg 54.8 |
| (366) | Gef. | 60.2, 62.0, 52.9 |

Zur Darstellung von $[Cr(NH_3)_6]Cl(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$ wurden 2,6 g (10 mMol) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, gelöst in 20 ml $H_2O$, langsam unter Rühren zur Lösung von 5,0 g (30 mMol) $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ in 20 ml $H_2O$ getropft. Es fielen sofort gelbe, glitzernde Kristalle aus.

Ausbeute 3,9 g (88 %).

102.9 mg Sbst.: 217.9 mg $BaSO_4$

185.1 mg Sbst.: 12.2 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 1.73 mg Cr

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[Cr(NH_3)_6]Cl(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$ (446) | Ber. | Cr 11.7 | S 28.8 |
| | Gef. | 11.4 | 29.1 |

Das sehr rein anfallende Salz kann aus wenig Wasser bei 50 - 60° umkristallisiert werden.

154.4 mg Sbst.: 9.81 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

110.5 mg Sbst.: 232.5 mg $BaSO_4$

421.1 mg Sbst.: 18.93 ml 0.1n HCl

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | Cr 11.7 | N 25.2 | S 28.8 | Cl 8.0 |
| Gef. | 11.7 | 24.7 | 28.9 | 7.8 |

$[Cu(C_5H_5N)_4](O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$ wurde erhalten durch Vereinigung der Lösungen von 5,0 g (10 mMol) $[Cu(C_5H_5N)_4](NO_3)_2$ in 15 ml $H_2O$ und 3,34 g (20 mMol) $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ in 5 ml $H_2O$. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde über $P_4O_{10}$ getrocknet.

Ausbeute 5,7 g (90 %).

213.9 mg Sbst.: 303.0 mg $BaSO_4$

416.2 mg Sbst.: 6.72 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

4.428 mg Sbst.: 6.245 mg $CO_2$, 1.414 mg $H_2O$

3.542 mg Sbst.: 0.319 ml $N_2$ (736 Torr, 26.0°)

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 6.354 mg Cu

$[Cu(C_5H_5N)_4](O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$
(637)

| | Cu | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | 10.0 | 37.7 | 3.8 | 13.3 | 20.2 |
| Gef. | 10.3 | 38.5 | 3.6 | 10.0 | 19.5 |

Nitron-thiohydroxylamin-S-sulfonat: Zu 3 g (18 mMol) $H_2N\text{-}S\text{-}SO_3K$ in 20 ml $H_2O$ wurden unter Rühren 50 ml 10 proz. Nitronacetat-Lösung (47) getropft. Es fiel sofort ein feiner, kristalliner Niederschlag von schmutzig-grüner Farbe aus. Nach Waschen mit 40 ml Eiswasser, dann 10 ml Methanol, endlich 10 ml Äther wurde über $P_4O_{10}$ getrocknet.

Ausbeute 7,7 g (98 %).

Umkristallisiert wurde aus absol. Äthanol (1 g in 5 - 7 ml absol. Äthanol) unter Zusatz von Aktiv-Kohle. Es entstanden schwach grau gefärbte Nadeln.

168.5 mg Sbst.: 174.3 mg $BaSO_4$

3.820 mg Sbst.: 7.407 mg $CO_2$, 1.631 mg $H_2O$

2.695 mg Sbst.: 0.394 ml $N_2$ (736 Torr, 24.0°)

$C_{20}H_{16}N_4(H_2N\text{-}S\text{-}SO_3H)$ (441)

| | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | 54.4 | 4.2 | 15.9 | 14.5 |
| Gef. | 52.9 | 4.8 | 16.3 | 14.2 |

Das Nitronsalz löst sich leicht in heißem $H_2O$, Methanol und Äthanol.

Benzyl-isothiuronium-thiohydroxylamin-S-sulfonat

2,5 g (15 mMol) $H_2N-S-SO_3K$, gelöst in 20 ml $H_2O$ wurden zu 3,5 g Benzyl-isothiuronium-chlorid (17 mMol) in 30 ml $H_2O$ getropft. Die glitzernden Kristalle wurden mit 40 ml $H_2O$, dann wenig Methanol und Äther gewaschen.

Ausbeute 3,3 g (75 %).

4.044 mg Sbst.: 4.998 mg $CO_2$, 1.732 mg $H_2O$

$[C_6H_5-CH_2-S-C(NH_2)NH_2](O_3S-S-NH_2)$ (295) Ber. C 32.5 H 4.4 N 14.2
Gef. 33.7 4.8

Nach Umkristallisieren aus $H_2O$ (1 g in 6 ml $H_2O$) ergab sich:

4.175 mg Sbst.: 5.052 mg $CO_2$, 1.744 mg $H_2O$

3.621 mg Sbst.: 0.471 ml $N_2$ (736 Torr, 24.0°)

Gef. 33.0 4.7 14.6

Barium-thiohydroxylamin-S-sulfonat, $Ba(O_3S-S-NH_2)_2$

wurde erhalten durch Lösen von 6,68 g (40 mMol) $H_2N-S-SO_3K$ und 7,80 g (20 mMol) $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3\,H_2O$ in je 8 ml $H_2O$ und 2 ml Methanol und Vereinigen beider Lösungen bei -5 bis -10°. Sofort wurde vom ausgefallenen $KClO_4$ abzentrifugiert. Aus der überstehenden, klaren Lösung wurden mit 120 ml Isopropanol 4,6 g (59 %) Ba-Salz ausgeschieden. Umfällen durch Lösen in 10 ml $H_2O$ und Zugabe von 100 ml Isopropanol lieferte 4,2 g (54 %) reine Verbindung.

169.9 mg Sbst.: 96.5 mg $BaSO_4$ (Ba-Wert)

107.1 mg Sbst.: 256.4 mg $BaSO_4$ (S-Wert)

311.9 mg Sbst.: 15.21 ml 0.1n HCl

205.7 mg Sbst.: 10.24 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$

1 ml 0.1n $S_2O_3^{2-}$ ≙ 19.68 mg $Ba(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$

| $Ba(O_3S\text{-}S\text{-}NH_2)_2$ | | Ba | S | N | Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|
| (394) | Ber. | 34.9 | 32.6 | 7.1 | |
| | Gef. | 35.1 | 32.9 | 6.8 | 98 |

S,S'-Diamino-trithiokohlensäure, $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$

In einem 500 ml 3-Halskolben wird eine Lösung von 11,3 g (100 mMol) $H_2N\text{-}O\text{-}SO_3H$ in 40 ml $H_2O$ nach Zugabe einiger Tropfen Methylrotlösung mit ~5m KOH bei 0° vorsichtig neutralisiert. Anschließend wird mit der doppelten Menge vorgekühltem Äther überschichtet. Jetzt läßt man unter heftigem Rühren bei 0° 9,3 g (50 mMol) $CS_3K_2$, gelöst in 40 ml $H_2O$, innerhalb 5 min zutropfen. Die ätherische Schicht färbt sich allmählich intensiv gelb. Nach weiteren 5 min wird im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase getrennt und anschließend noch 2 mal mit je 40 ml vorgekühltem Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösungen werden vereinigt, mit $SO_4Na_2$ versetzt und 2 h bei -15 bis -20° getrocknet. Dann wird unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und die Äther-Lösung bei -25° durch eine mit neutralem $Al_2O_3$ gefüllte Säule geschickt. Es entstehen 2 Phasen; eine schneller laufende gelbe und eine langsamer laufende orangerote. Die gelbe Zone wird durch laufende Zugabe trockenen Äthers wieder eluiert. Der Äther wird bei 0° im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbes, kristallines Rohprodukt. Smp. 46 - 48°.

Ausbeute 3,5 - 4,5 g

5.179 mg Sbst.: 1.890 mg $CO_2$, 1.326 mg $H_2O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ | Ber. | C 8.6 | H 2.9 |
| (140) | Gef. | 10.0 | 2.9 |

Zur weiteren Reinigung wird bei 0° in absol. Äther gerade gelöst. Durch Zugabe der doppelten Menge n-Hexan fallen gelbe, glitzernde Kristalle aus. Nach Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluß befreit man die Substanz durch 12stündiges Absaugen über $P_4O_{10}$/Paraffin bei -5° und 20 Torr von noch anhaftendem n-Hexan. Smp. 49 - 50° (Zers.)

Ausbeute 2,5 - 3,5 g (35 - 50 %)

4.096 mg Sbst.: 1.371 mg $CO_2$, 0.948 mg $H_2O$

2.783 mg Sbst.: 0.502 ml $N_2$ (741 Torr, 24,0°)

106.6 mg Sbst.: 15.37 ml 0.1n HCl

111.4, 80.9 mg Sbst.: 552.3, 401.1 mg $BaSO_4$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ | Ber. | C 8.6 | H 2.9 | N 20.0 | S 68.6 |
| (140) | Gef. | 9.1 | 2.6 | 20.2 | 68.1 |
| | | | | 20.2 | 68.2 |

S-Amino-S'-äthyl-trithiokohlensäure, $H_2N-S-C(S)-SC_2H_5$

Zur Darstellung werden 11,3 g (100 mMol) $H_2N-O-SO_3H$ in 40 ml $H_2O$ gelöst, mit 5m KOH bei 0° neutralisiert, mit der doppelten Menge vorgekühltem Äther überschichtet und mit 17,6 g (100 mMol) $KS-C(S)-SC_2H_5$ bei -5° tropfenweise versetzt. Der Äther färbt sich allmählich orangerot. Ist alles Thiocarbonat zugegeben, wird noch weitere 10 min heftig gerührt. Anschließend trennt man die ätherische Phase ab, äthert die wäßrige Lösung noch 2 mal aus, versetzt die vereinigten Extrakte mit $SO_4Na_2$ und

trocknet 2 h bei -15 bis -20°. Nach dem Abziehen des Äthers im Vakuum hinterbleibt ein orangerotes Öl.

Ausbeute 7,0 - 8,5 g (~ 50 %)

Destilliert man an der Ölpumpe bei 155 - 160°/1 Torr, so tritt Zersetzung ein.

76.8 mg Sbst.: 329.3 mg $BaSO_4$

147.9 mg Sbst.: 11.72 ml 0.1n HCl

2.673 mg Sbst.: 0.300 ml $N_2$ (735 Torr, 25.0°)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_2N-S-C(S)-SC_2H_5$ | Ber. | N 9.1 | | S 62.8 |
| (153) | Gef. | 11.1, 12.4 | | 58.9 |

S-Amino-O-äthyl-monothiokohlensäure, $H_2N-S-C(O)-OC_2H_5$

Zur Aminierung von BENDER's Salz werden 11,3 g (100 mMol) $H_2N-O-SO_3H$ mit 14,4 g (100 mMol) $KS-C(O)-OC_2H_5$ wie vorher beschrieben umgesetzt. Nach dem Abziehen des Äthers bei 0° hinterbleibt ein farbloses Öl, das durch Destillation gereinigt wird. Sdp. 78°/20 Torr. 4,5 - 5,0 g Rohprodukt lieferten 3,0 - 3,5 g (25 - 29 %) reine Verbindung.

3.393 mg Sbst.: 3.393 mg $CO_2$, 1.917 mg $H_2O$

7.448 mg Sbst.: 0.794 ml $N_2$ (728 Torr, 28.0°)

199.0 mg Sbst.: 16.19 ml 0.1n HCl

137.4 mg Sbst.: 264.1 mg $BaSO_4$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2N-S-C(O)-OC_2H_5$ | Ber. | C 29.7 | H 5.8 | N 11.6 | S 26.5 |
| (121) | Gef. | 27.3 | 6.3 | 11.6<br>11.4 | 26.4 |

Umsetzung aminierter Thiokarbonate mit Salicyl- bzw. Benzaldehyd

$C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_4(OH)$ bzw.
$C_6H_5-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_5$

1,4 g (10 mMol) $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ werden in 10 ml absol. Methanol gelöst, filtriert und mit 3,0 g (24 mMol) Salicylaldehyd bzw. 2,6 g (24 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Nach Zugabe eines Tropfens Eisessig wird kräftig durchgeschüttelt und gut verschlossen stehen gelassen. In 2 - 3 h scheiden sich gelbe Nadeln der Salicyliden- bzw. ein gelber, kristalliner Filz der Benzyliden-Verbindung ab. Ohne Zusatz von Eisessig fallen beide Verbindungen erst nach 12 - 15 h aus. Es entstanden 2,2 g rohe Salicyliden- oder 1,5 g Benzyliden-Verbindung. Zur Reinigung löst man in heißem Methanol oder Äthanol gerade auf, filtriert durch einen Heißwassertrichter und kühlt langsam auf 0° ab.

Ausbeute: 1,5 g (43 %) Salicyliden- (Smp. 140 - 141°) bzw. 1,1 g (35 %) Benzyliden-Verbindung (Smp. 118 - 119°).

a) Salicyliden-Derivat von $H_2N-S-C(S)-S-NH_2$

4.773 mg Sbst.: 9.071 mg $CO_2$, 1.405 mg $H_2O$

2.367 mg Sbst.: 0.168 ml $N_2$ (742 Torr, 24.0°)

116.5 mg Sbst.: 233.3 mg $BaSO_4$

$C_6H_4(OH)-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-C_6H_4(OH)$
(349)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 51.7 | H | 3.5 | N | 8.0 | S 27.6 |
| Gef. | | 51.9 | | 3.3 | | 8.0 | 27.5 |

b) Benzyliden-Derivat des $H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$

4.070 mg Sbst.: 8.464 mg $CO_2$, 1.299 mg $H_2O$

6.110 mg Sbst.: 0.484 ml $N_2$ (738 Torr, 24.0°)

103.4 mg Sbst.: 226.5 mg $BaSO_4$

$C_6H_5$-CH=N-S-C(S)-S-N=CH-$C_6H_5$
(317)

| | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | 56.9 | 3.8 | 8.9 | 30.4 |
| Gef. | 56.8 | 3.6 | 8.8 | 30.1 |

$C_6H_4$(OH)-CH=N-S-C(S)-$SC_2H_5$ und $C_6H_5$-CH=N-S-C(S)-$SC_2H_5$

1,5 g (10 mMol) $H_2N$-S-C(S)-$SC_2H_5$ werden in 10 ml absol. Methanol gelöst und mit 1,5 g (12 mMol) Salicylaldehyd bzw. 1,3 g (12 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Nach Zugabe eines Tropfens Eisessig wird kräftig durchgeschüttelt und im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Nach einigen Stunden scheiden sich gelbe Kristalle ab. Ohne Zusatz von Eisessig tritt die Fällung erst über Nacht ein. 1,4 g rohes Salicylaldehyd- bzw. Benzaldehyd-Derivat entstanden. Die Reinigung gelingt durch Umkristallisieren aus absol. $CH_3OH$ und Kühlen auf 0°.

Ausbeute: Je 1,0 g (~ 25 %) Salicyliden- (Smp. 97 - 99°) und Benzyliden-Verbindung (Smp. 90 - 91°).

a) Salicyliden-Derivat von $H_2N$-S-C(S)-$SC_2H_5$

4.942 mg Sbst.: 8.473 mg $CO_2$, 1.892 mg $H_2O$

7.611 mg Sbst.: 0.379 ml $N_2$ (729 Torr, 26.0°)

98.7 mg Sbst.: 267.0 mg $BaSO_4$

$C_6H_4$(OH)-CH=N-S-C(S)-$SC_2H_5$
(257)

| | C | H | N | S |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | 46.7 | 4.3 | 5.4 | 37.4 |
| Gef. | 46.8 | 4.4 | 5.4 | 37.2 |

b) Benzyliden-Derivat des $H_2N$-S-C(S)-$SC_2H_5$

3.863 mg Sbst.: 6.662 mg $CO_2$, 1.531 mg $H_2O$

3.793 mg Sbst.: 0.212 ml $N_2$ (728 Torr, 27.0°)

82.9 mg Sbst.: 238.1 mg $BaSO_4$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$-CH=N-S-C(S)-$SC_2H_5$ | Ber. | C 49.8 | H 4.6 | N 5.8 | S 39.8 |
| (241) | Gef. | 47.1 | 4.4 | 6.1 | 39.4 |

$C_6H_4$(OH)-CH=N-S-C(O)-$OC_2H_5$ und $C_6H_5$-CH=N-S-C(O)-$OC_2H_5$

1,2 g (10 mMol) $H_2N$-S-C(O)-$OC_2H_5$ löst man in 10 ml absol. $CH_3OH$. Danach wird mit 1,5 g (12 mMol) Salicylaldehyd bzw. 1,3 g (12 mMol) reinem Benzaldehyd versetzt. Nach Zugabe eines Tropfens Eisessig wird kräftig durchgeschüttelt und stehen gelassen. Innerhalb 30 min scheiden sich ~ 1 g farblose Kristalle roher Salicyliden- bzw. Benzyliden-Verbindung ab. Durch Umkristallisieren aus absol. Methanol werden die reinen Verbindungen erhalten: 0.7 g (~ 32 %). Smp. 87 - 88° bzw. 70 - 71°.

a) Salicyliden-Derivat von $H_2N$-S-C(O)-$OC_2H_5$

4.647 mg Sbst.: 9.089 mg $CO_2$, 2.036 mg $H_2O$

256.4 mg Sbst.: 11.21 ml 0.1n HCl

256.2 mg Sbst.: 263.5 mg $BaSO_4$

$C_6H_4$(OH)-CH=N-S-C(O)-$OC_2H_5$
(225)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 53.3 | H 4.9 | N 6.2 | S 14.2 |
| Gef. | 53.4 | 4.9 | 6.1 | 14.1 |

b) Benzyliden-Derivat von $H_2N$-S-C(O)-$OC_2H_5$

4.352 mg Sbst.: 9.056 mg $CO_2$, 1.893 mg $H_2O$

5.275 mg Sbst.: 0.347 ml $N_2$ (729 Torr, 26.0°)

231.9 mg Sbst.: 251.5 mg $BaSO_4$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$-CH=N-S-C(O)-$OC_2H_5$ | Ber. | C 57.4 | H 5.3 | N 6.7 | S 15.3 |
| (209) | Gef. | 56.8 | 4.8 | 7.2 | 14.9 |

Versuche zur alkalischen Hydrolyse

150 - 200 mg $H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$ werden mit 40 ml 1n NaOH übergossen und $H_2O$-Dampf durchgeleitet. Nach 10 - 15 min ist das gebildete $NH_3$ fast quantitativ in die vorgelegte 0.1n HCl übergetrieben.

155.9, 168.3, 162.7 mg Sbst.: 20.65, 22.01, 22.77 ml 0.1n HCl

| | | |
|---|---|---|
| $H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$ | Ber. | N 20.0 |
| (140) | Gef. | 18.6, 18.1, 19.6 |

Die im Kolben bei obiger N-Bestimmung verbleibende Flüssigkeit wurde im schwach essigsauren Medium zur $S_2O_3^{2-}$-Bestimmung mit 0.1n Jod titriert.

155.9, 168.3, 162.7 mg Sbst.: 11.21, 12.26, 11.90 ml 0.1n Jod

Die erste Bestimmung wurde ohne, die beiden anderen mit $H_2CO$-Zusatz durchgeführt.

| | | |
|---|---|---|
| Ber. | S 45.7 (2/3 des Gesamt-S) |
| Gef. | 46.1, 46.7, 46.9 |

Zur $H_2CO$-Bestimmung wurden etwa 700 mg (5 mMol) $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2$ mit 60 ml 1n NaOH solange am Wasserbad erhitzt, bis kein $NH_3$ mehr entwich:

$$H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}S\text{-}NH_2 + 2\ OH^- + HOH \rightarrow 2\ NH_3 + S_2O_3^{2-} + HCHS$$

Nach Zugabe überschüssigen Sulfits zur $H_2CO$-Bindung wurde bis fast zur Trockne eingedampft, mit 40 ml 50 proz. NaOH versetzt und etwa 30 min zum gelinden Sieden erhitzt:

$$HCHS + SO_3^{2-} + OH^- \dashrightarrow H_2C(OH)\text{-}SO_3^- + S^{2-}$$

Aus der erkalteten Lösung wurde $S^{2-}$ mit Zn-acetat gefällt, das Filtrat in einen 100 ml Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. In aliquoten Teilen wurde die $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$-Summe (A) und $S_2O_3^{2-}$ (B) bestimmt. Je 20 ml wurden entnommen und titriert.

| Einwaage | | $Na_2SO_3$ ≙ 96 proz. | $Na_2SO_3$ f. rein | | 20/100 ml Lsg ml 0.1n Jod | | $S_2O_3^{2-}$ | $SO_3^{2-}$ | HCHO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mg | mMol | mg | mg | mMol | A | B | | mMol | |
| 690.5 | 4.92 | 750.2 | 720.2 | 5.72 | 18.4 | 10.1 | 5.05 | 2.08 | 3.64 |
| 713.2 | 5.08 | 767.9 | 737.2 | 5.85 | 17.0 | 10.4 | 5.20 | 1.64 | 4.21 |

Zur N-Bestimmung von $H_2N\text{-}S\text{-}C(S)\text{-}SC_2H_5$ oder $H_2N\text{-}S\text{-}C(O)\text{-}OC_2H_5$ wurde die im Kjeldahl-Kolben befindliche Einwaage mit 40 ml 1n NaOH übergossen, Wasserdampf durch die Lösung getrieben, nach ~ 10 min 30 proz. NaOH zugesetzt und das entstandene $NH_3$ in 0.1n HCl aufgefangen.

148.7, 197.3 mg Sbst.: 9.87, 12.54 ml 0.1n HCl

$H_2N$-S-C(S)-$SC_2H_5$ Ber. N 9.1
(153) Gef. 9.3, 8.9

134.2, 178.5 mg Sbst.: 10.44, 13.63 ml 0.1n HCl

$H_2N$-S-C(O)-$OC_2H_5$ Ber. N 11.6
(121) Gef. 10.9, 10.7

Alkalische Hydrolyse bei Gegenwart von $H_2O_2$

150 - 200 mg Einwaage wurden mit 20 ml $H_2O$ übergossen, mit 5 g $BaCO_3$ und 10 - 20 ml 30 proz. Perhydrol p.A. versetzt. Durch diese Suspension wurde etwa 20 min Wasserdampf geleitet, dann 30 proz. NaOH zugefügt und der als $NH_3$ entwichene $N_2$ bestimmt. Die Ergebnisse sind die gleichen wie bei der alkalischen Hydrolyse ohne $H_2O_2$-Zusatz.

167.9, 183.4, 194.2 mg Sbst.: 21.10, 24.35, 26.20 ml 0.1n HCl

$H_2N$-S-C(S)-S-$NH_2$ Ber. N 20.0
(140) Gef. 17.6, 18.6, 18.9

189.4 mg Sbst.: 11.90 ml 0.1n HCl

$H_2N$-S-C(S)-$SC_2H_5$ Ber. N 9.1
(153) Gef. 8.8

161.6 mg Sbst.: 12.11 ml 0.1n HCl

$H_2N$-S-C(O)-$OC_2H_5$ Ber. N 11.6
(121) Gef. 10.5

N-Bestimmung nach saurer Hydrolyse

150 - 200 mg Einwaage wurden mit 20 ml $H_2O$ und 40 ml 2n HCl versetzt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das mit 30 proz. NaOH übergetriebene $NH_3$ bestimmt.

183.4, 152.1 mg Sbst.: 25.01, 20.41 ml 0.1n HCl

$H_2N-S-C(S)-S-NH_2$ (140) Ber. N 20.0 Gef. 19.1, 18.8

185.9, 173.6 mg Sbst.: 12.07, 11.41 ml 0.1n HCl

$H_2N-S-C(S)-SC_2H_5$ (153) Ber. N 9.1 Gef. 9.1, 9.2

168.4, 191.0 mg Sbst.: 13.46, 14.86 ml 0.1n HCl

$H_2N-S-C(O)-OC_2H_5$ (121) Ber. N 11.6 Gef. 11.2, 10.9

Umsetzung von $H_2N-O-SO_3Na$ mit $Na_2S_2$ in $CH_3OH$

11,3 g (100 mMol) $H_2N-O-SO_3H$ werden in 50 ml absol. $CH_3OH$ gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen Methylrot neutralisiert man unter heftigem Rühren mit 2n $NaOCH_3$. Anschließend werden 5,5 g (50 mMol) $Na_2S_2$, aufgeschlämmt in 50 ml absol. $CH_3OH$, bei $-25^\circ$ innerhalb 5 min zugetropft. Nach weiteren 5 min wird das ausgefallene $SO_4Na_2$ unter Luftabschluß abgesaugt, wobei die Temperatur der methanolischen Reaktionslösung $-25^\circ$ nicht überschreiten soll. Ausbeute 13,5 - 13,8 g (95 - 97 %) $SO_4Na_2$

Aus dem Filtrat wird das Methanol bei $-25^\circ$ im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses, klares Öl, das schwach nach $NH_3$ riecht. Ausbeute 6,3 - 7,5 g (65 - 78 %) bezogen auf $H_2N-S-S-NH_2$

Zur Bestimmung des Atomverhältnisses N : S wird eine kleine Menge Öl entnommen und zunächst alkalisch verseift und $NH_3$ bestimmt. Die im Kolben verbleibende Flüssigkeit wird mit $H_2O_2$ oxydiert, dann $BaSO_4$ gefällt.

13.65 ml 0.1n HCl: 19.1 mg N  N : S = 1.37 : 1.50
350.8 mg $BaSO_4$ : 48.2 mg S  = 1 : 1.1

17.10 ml 0.1n HCl: 23.9 mg N  N : S = 1.71 : 2.04
476.1 mg $BaSO_4$ : 65.4 mg S  = 1 : 1.2

Saure Hydrolyse

Eine kleine Menge Öl wird abpipettiert und in einem verschlossenen Gefäß mit 40 ml 2n HCl bei Raumtemperatur 24 h stehen gelassen. Dann wird mit 30 proz. NaOH das entstandene $NH_3$ bestimmt. Im Rückstand findet man nach Oxydation mit 30 proz. Perhydrol p.A. den S als $BaSO_4$.

15.60 ml 0.1n HCl: 21.9 mg N  N : S = 1.56 : 1.94
453.5 mg $BaSO_4$ : 62.3 mg S  = 1 : 1.25

## Literaturverzeichnis


1) R.GÖSL u. A.MEUWSEN Angew. Chem. 71, 736 (1959)
2) R.GÖSL u. A.MEUWSEN Z. anorg. allg. Chem. 314, 334 (1962)
3) H.BUNTE Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 646 (1874)
4) H.Z.LECHER u. E.M.HARDY J. org. Chem. 20, 475 (1955)
5) I.B.DOUGLAS u. T.B.JOHNSON J. amer. chem. Soc. 60, 1487 (1938)
6) M.GOEHRING, H.HERB u. W.KOCH Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 (1951)
7) H.LUX u. H.ANSLINGER Chem. Ber. 94, 1161 (1961)
8) H.E.M.SPECHT, A.W.BROWE u. K.W.SHERK J. amer. chem. Soc. 61, 1083 (1939)
9) A.GUTMANN Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1650 (1908)
10) E.FROMM Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3397 (1908)
11) A.DORNOW Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 568 (1939)
12) M.GOEHRING Z. anorg. allg. Chem. 253, 316 (1947)
13) A.GUTMANN Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 953 (1916)
14) M.SCHMIDT u. G.TALSKY Chem. Ber. 94, 1352 (1961)
15) H.STAMM u. M.GOEHRING Angew. Chem. 58, 52 (1945)
16) A.KURTENACKER u. M.KAUFMANN Z. anorg. allg. Chem. 148, 369 (1925)
17) A.MEUWSEN u. H.GEBHARDT Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 937 (1936)
18) H.LECHER Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 410 (1925)
19) F.H.POLLARD, J.F.W.McOMIE u. D.J.JONES J. chem. Soc. 1955, 4337
20) D.JENTZSCH Z. anal. Chem. 157, 369 (1963)
21) M.SCHMIDT Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 (1957)
22) U.VANNAGAT u. R.PFEIFFENSCHNEIDER Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 (1957)
23) F.SOMMER, O.F.SCHULZ u. M.NASSAU Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 (1925)
24) J.K.SANFORD, F.T.BLAIR, J.ARROYA u. K.W.SHERK J. amer. chem. Soc. 67, 1941 (1945)
25) P.A.S.SMITH J. amer. chem. Soc. 70, 323 (1948)
26) K.BRODERSEN, L.STUMPF u. G.KRAUSS Chem. Ber. 93, 375 (1960)
27) Handbuch d. analyt. Chem. II Bd. IV S. 70 ff (Berlin-Heidelberg 1948)

28) H.LECHER A. 445, 53 (1925)
29) A.HUSEMANN A. 123, 67 (1862)
30) O.WESTPHAL u. W.deBURLET Angew. Chem. 58, 77 (1945)
31) R.GÖSL Dissertation Erlangen 1958
32) R.GÖSL u. A.MEUWSEN Chem. Ber. 92, 2521 (1959)
33) A.MEUWSEN u. H.TISCHER Z. anorg. allg. Chem. 294, 288 (1958)
34) K.JOSCHKO Zulassungsarbeit Erlangen 1959
35) P.PFEIFFER u. V.PIMMER Z. anorg. allg. Chem. 48, 101 (1906)
36) E.A.WERNER J. chem. Soc. 57, 285 (1890)
37) A.RULE J. chem. Soc. 99, 558 (1911)
38) Vanino, Handbuch der präparativen Chemie Bd I 1925 S. 386
39) Houben-Weyl Bd IX 1955 S. 814
40) H.DEBUS A. 75, 127 (1850)
41) C.BENDER A. 148, 137 (1868)
42) Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie 1954 S. 278 ff
43) BECKMANN Liebigs Ann. Ch. 365, 204 (1909)
44) O.L.BRADY u. R.F.GOLDSTEIN J. chem. Soc. 1926, 2407
45) F.L.HAHN Z. anorg. allg. Chem. 126, 257 (1923)
46) A.KURTENACKER u. K.BITTNER Z. anorg. allg. Chem. 142, 115 (1925)
47) M.BUSCH Chem. Ber. 38, 860, 4056 (1905)
48) Houben-Weyl Bd IX 1955 S. 701

# L e b e n s l a u f

Am 30. 5. 1934 wurde ich in Lauf an der Pegnitz als erster Sohn des Gärtners Walter Cebula und seiner Ehefrau Margarete geboren. Nach dem Besuch der Volksschule Rückersdorf bei Lauf, war ich vom Jahre 1946 an Schüler der Oberrealschule Hersbruck, wo ich 1954 die Reifeprüfung bestand.

Im Winter-Semester 1954/55 schrieb ich mich an der Universität Erlangen - Nürnberg in der Naturwissenschaftlichen Fakultät ein und studierte zunächst 5 Semester Chemie, Biologie und Geographie für das höhere Lehramt. Dieses Studium führte ich jedoch nicht zu Ende, sondern begann im Sommer-Semester 1957 mit dem Chemiestudium. Am 2. 6. 1959 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ab, am 5. 5. 1961 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit und die Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg aus. Dort bin ich seit 15. 1. 1962 als wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Den Grad eines Diplomchemikers erwarb ich am 3. 8. 1962.

Seit Juni 1962 bin ich verheiratet.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –